



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

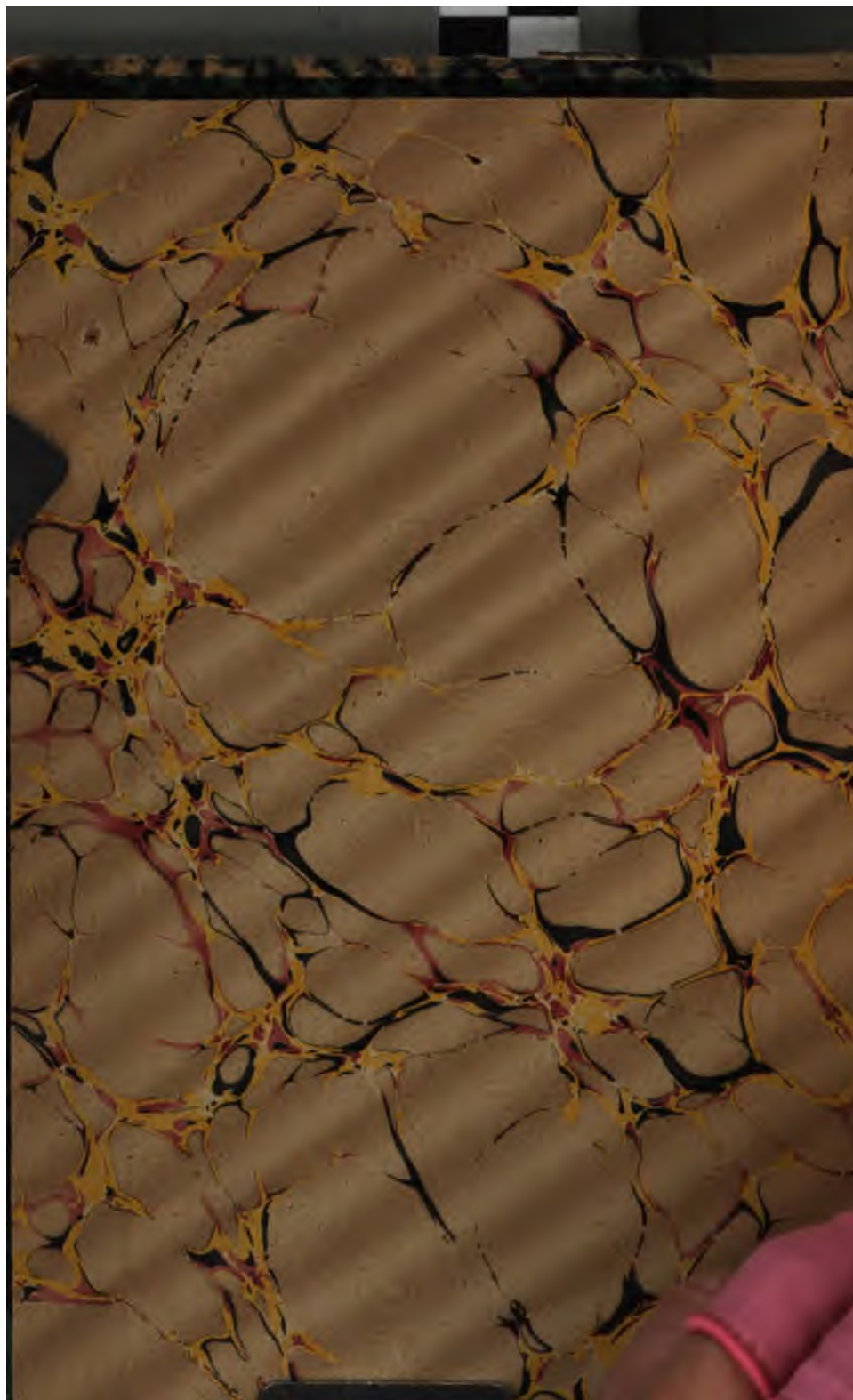
À propos du service Google Recherche de Livres

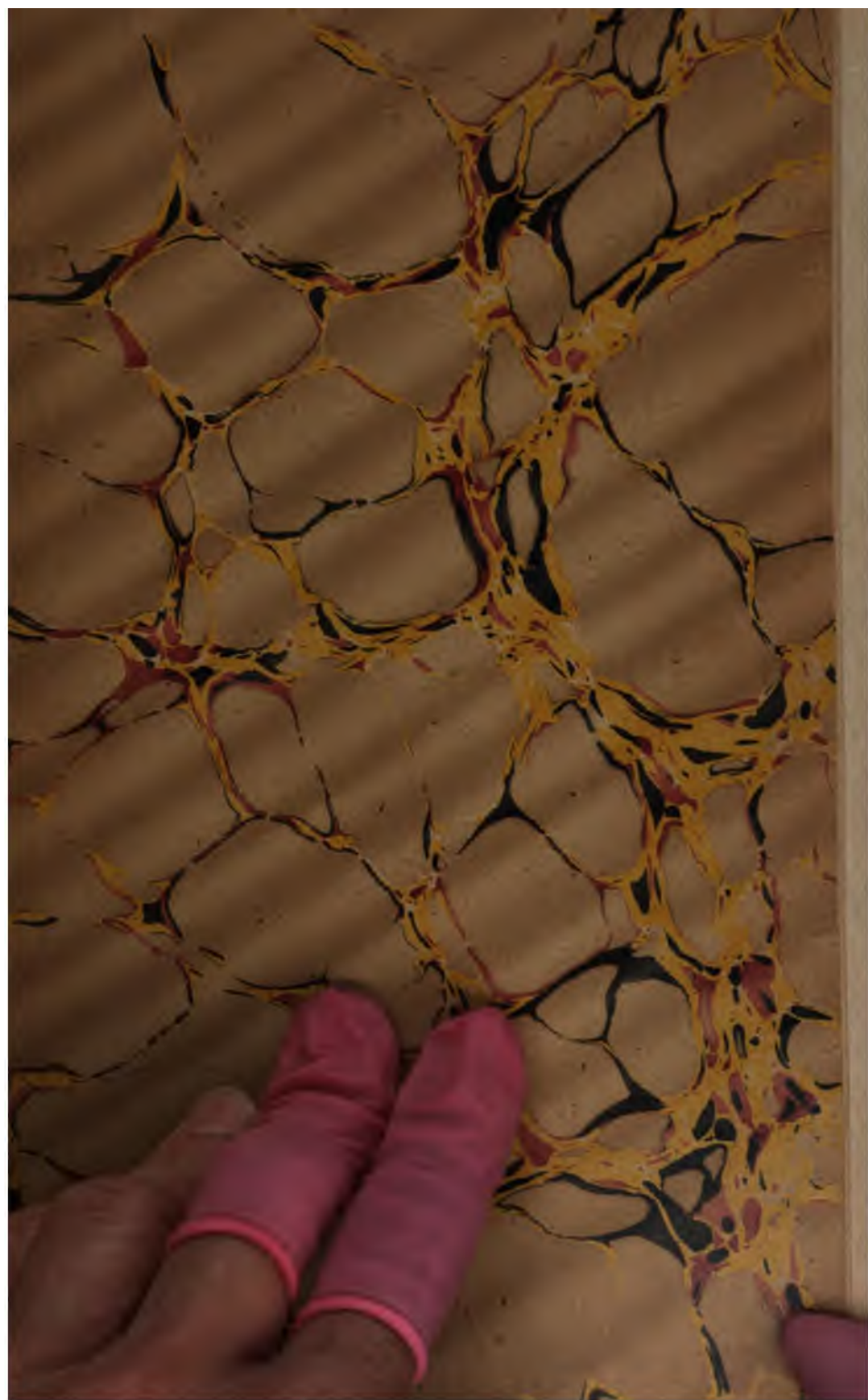
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

Stanford University Libraries



6105 003 355 034





7

2

1

1

1

1

1



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XV — .

Paris — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 86.4.97.

•

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, L. BOURGEOIS, PH. DE CLERMONT,
CH. CLOEZ, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, HANRIOT, SCHÜTZENBERGEN,
TH. SCHNEIDER, C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. E. BLAISE, L. BOUVEAULT, A. BUISINE, P. BUISINE, BURCKER, R. CAMBIER,
A. CORVISY, M. DELACRE, A. DESGREZ, J. DUPONT, E. EHRLICH, P. FREUNDLER,
G. JAUBERT, LESPIEAU, F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE, L. SIMON, A. VALEUR.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1896

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XV.

PARIS

MASSON ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1896

**LIBRARY OF THE
DANIEL STANFORD JR. UNIVERSITY.**

a. 39029

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

MAR 5 1900

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Journal de Pharmacie et de Chimie.	Journ. de Ph. et de Ch.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Archives néerlandaises	Arch. néerl.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie	Journ. f. prakt. Ch.
Journal de la Société physico-chimique russe	Journ. Soc. phys. chim. R.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Zeitschrift für analytische Chemie	Zeit. anal. Ch.
Zeitschrift für anorganische Chemie.	Zeit. anorg. Ch.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Zeit. ang. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon- tologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
Chemical News	Chem. News.
American chemical Journal.	Am. chem. Journ.
American Journal of science.	Am. J. of sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. Ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.
Atti della reale Accademia dei Lincei.	Lincei.

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU

POUR L'ANNÉE 1896

Président :

M. MOISSAN

Vice-Présidents :

MM. BÉCHAMP.
SUILLIOT.

MM. TANRET.
RIBAN.

Secrétaires :

MM. BÉHAL.
VERNEUIL.

Vice-Secrétaires :

MM. BIGOT.
LINDET.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. CH. CLOËZ.

Membres du Conseil :

MM. FRIEDEL.
SCHUTZENBERGER.
A. COMBES.
HANRIOT.
SCHEURER-KESTNER.
ENGEL.

MM. ADRIAN.
JOLY.
GRIMAUX.
MAQUENNE.
WYROUROFF.
LAUTH.

Membres du Conseil non résidents:

MM. HALLER, BARBIER, RAOULT, KOLB.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS.

(1896)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1888.	Silva (R. D.) , a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1891.	Rigout , docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C^{ie} , manufacturiers, 31, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C^{ie} , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel) , administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred) , à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	Menier , manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé).	5,000
1894.	Ménier , à Paris.	2,000
1880.	Poirrier , sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
804.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner , sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace)	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C^{ie} , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert) , à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	Scheurer (Oscar) , à Thann (Alsace)	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.		fr.
1894.	Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort). . . .	1,000
1894.	Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille). . . .	3,000
1890.	Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé). . . .	1,000
1894.	Gillet et fils, à Lyon.	3,000
1894.	Laire (G. de), à Paris.	3,000
1894.	Adrian et C ^{ie} , à Paris.	2,000
1894.	Banque de France, à Paris.	2,000
1894.	Blanchisserie de Thaon (Vosges).	2,000
1894.	Chiris (Léon), sénateur, à Paris.	2,000
1890.	Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann.	2,000
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud.	2,000
1894.	Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille.	2,000
1894.	Coppet (de), à Nice.	2,000
1894.	Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure). . . .	2,000
1894.	Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine).	2,000
1894.	Klotz (Victor).	2,000
1894.	Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon.	2,000
1890.	Péchiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard).	1,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	2,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	500
1881.	Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne.	1,000
1894.	Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894.	Schaeffer et C ^{ie} à Pfaltz (Alsace).	2,000
1881.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). . . .	1,000
1891.	Schaeffer (Gustave), manufacturier, à Dornach (Alsace). . . .	2,000
1889.	Alvergniat, 10, rue de la Sorbonne.	1,000
1890.	Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher.	1,000
1894.	Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition de Chicago.	1,500
1894.	Herran, 30, avenue Henri-Martin, Paris.	1,500
1894.	Blin et Blin, à Elbeuf.	1,000
1890.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	Coignet et C ^{ie} , à Lyon.	1,000
1894.	Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie générale du gaz, à Paris.	1,000
1890.	Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire.	1,000
1894.	Couvreux frères, à Paris.	1,000
1890.	Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont.	1,000
1894.	Deschamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse).	1,000
1890.	Desmazures (Camillo), manufacturier, à Paris (décédé). . . .	1,000

Date de la donation.		fr.
1891.	Desmazures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894.	Desmoutis, Lemaire et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Doix Mulaton et Woef , à Lyon.	1,000
1880.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1880.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887.	Fontaine , 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	1,000
1894.	Fumouze , à Paris.	1,000
1894.	Garnier et C^{ie} , à Lyon.	1,000
1880.	Gibert , de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	1,000
1880.	Grenet , de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty.	1,000
1894.	Gros, Roman et C^{ie} , à Wisserling (Alsace).	1,000
1880.	Guimet , manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).	1,000
1880.	Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris.	1,000
1880.	Hachette , libraire-éditeur, (décédé).	1,000
1894.	Hébré et Girault , à Paris.	1,000
1881.	Hentsch, Lutscher et C^{ie} , banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin.	1,500
1892.	Holtzer (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, Paris.	1,000
1894.	Koechlin frères , à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894.	Le Bel (Achille).	1,000
1894.	Levainville et C^{ie} à Paris.	1,000
1894.	Marchéville-Daguin et C^{ie} , à Paris.	1,000
1880.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Mante, Legré et C^{ie} , à Marseille.	1,000
1894.	Max frères , à Paris.	1,000
1894.	Mines de Bouxwiller , à Laneuveville-devant-Nancy.	1,000
1894.	Origet et Destreicher à Paris.	1,000
1894.	Pharmacie Centrale de France , à Paris.	1,000
1894.	Périer-Le franc , à Paris.	1,000
1895.	Petit (E.), à Paris.	1,000
1894.	Pilon frères et Buffet , à Nantes.	1,000
1887.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Raffinerie Say , à Paris.	1,000
1894.	Renard, Corron, Bonnet et C^{ie} , teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1894.	Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis , à Paris.	1,000
1894.	Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894.	Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	1,000

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

7

Date de la donation.		fr.
1894.	Suilliot (H.), 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord). . .	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Desmarais frères, à Paris.	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Guichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^{ie} (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord). . .	500
1894.	Linet (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1894.	Société Lestaque, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffite	500
1895.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Mar- seille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris	200
1894.	Tancrède, à Paris	200
1894.	Bardot, à Paris	100
1894.	Berthier, à Paris	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wessertling (Alsace)	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

- 1873. Ador (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
- 1881. André (Gustave), 22, rue du Regard, Paris.
- 1883. Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina química y profesor de química à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
- 1890. Armand, chez M. Mellier, 17, rue Séguier, Paris.
- 1884. Arth (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
- 1887. Aubergier, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
- 1860. Bardy, 9, rue Cambon, Paris.
- 1863. Baubigny, 1, rue Legoff, Paris.
- 1863. Beckers, à Tutttschin (Podolie) (Russie).
- 1886. Béhal (A.), pharmacien en chef de l'hôpital Ricord, secrétaire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date
de
l'admission.

1896. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1866. **Boston** (Carrington H.), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr es-sciences, répétiteur à l'École polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris.
1867. **Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tour-nelle, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, East, 49th Street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, East, 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871. **Coppet** (de), 41, villa Irène, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 8 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
1861. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), sous-chef du laboratoire municipal, 33, rue d'Ulm, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecine, 33, boulevard des Invalides, Paris.
1893. **Ferrand**, 53, boulevard Saint-Michel, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernex** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut Catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 8, rue Montbauron, à Versailles (Seine-et-Oise).
1883. **Gramont** (A. de), docteur es sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.

Date
de
l'admission.

1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
 1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
 1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
 1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
 1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
 1883. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
 1882. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.
 1860. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
 1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Mourthe-et-Moselle).
 1887. **Hallopeau**, 30, rue Mazarine, Paris.
 1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1882. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
 1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
 1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
 1850. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles, Paris.
 1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
 1805. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris.
 1860. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
 1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
 1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.
 1860. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
 1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris.
 1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
 1864. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.
 1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
 1890. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
 1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
 1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.)
 1864. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
 1872. **Pabst** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
 1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
 1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).

Date
de
l'admission.

1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris.
 1891. **Reverdy**, 15, rue de Sèvres, Paris.
 1889. **Richards** (Edgard), office of internal Revenue Treasury, 1621, H. street, N. W. Washington D. C. (États-Unis).
 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.
 1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 bis, rue de Rennes, Paris.
 1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Petersbourg, Paris.
 1895. **Romilly** (de), 25, avenue Montaigne, Paris.
 1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
 1858. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.
 1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
 1868. **Vée**, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
 1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
 1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
 1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDENTS

1890. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
 1896. **Adet** (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.
 1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
 1883. **Allain Lecanu**, 36, quai de Béthune, Paris.
 1888. **Armengaud aîné**, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière Paris.
 1896. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.
 1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
 1894. **Audistère**, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris.
 1884. **Bailhache**, 18, rue Bourgeois, Paris.
 1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris.
 1876. **Barruel** (Paul), industriel, 1, place d'Alleray, Paris-Vaugirard.
 1886. **Barruel** (Paul-Numa) fils, chimiste, 18, rue du Parc, à Alfortville (Seine).
 1861. **Béchamp**, 15, rue Vauquelin, Paris.
 1869. **Beoquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).

Date
de
l'admission.

1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
 1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
 1894. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 4 et 11, rue Cujas.
 1890. **Berlios** (D^r), pharmacien, rue de la Vrillière, 2 Paris.
 1896. **Bernard**, préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.
 1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
 1874. **Bidet**, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1896. **Bigot** (A), 9 bis, rue d'Assas, Paris.
 1896. **Blaise**, 111, boulevard du Port-Royal, Paris.
 1892. **Blondel**, 283, boulevard Raspail, Paris.
 1898. **Bockairy** (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André-des-Arts, Paris.
 1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
 1896. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
 1899. **Bolloré-Sohnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
 1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
 1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
 1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
 1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
 1896. **Brizard**, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
 1892. **Brochet**, préparateur à l'École de physique et de chimie, 12, rue Mabillon, Paris.
 1889. **Brun** (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
 1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris.
 1896. **Bugnot**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 4, rue de la Ville-L'Évêque, Paris.
 1896. **Bullier** (L.), 12, avenue d'Orléans, Paris.
 1882. **Burcker** (E.), 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1892. **Bureau** (Joseph), 24, quai de Béthune, Paris.
 1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
 1890. **Cambier**, 65, rue Claude-Bernard, Paris.
 1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
 1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1896. **Carrión**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
 1896. **Cator**, pharmacien de 1^{re} classe, 150, rue Saint-Maur, Paris.
 1896. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 12, rue de la Sorbonne, Paris.
 1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), docteur ès-sciences, 9, avenue de Saxe, Paris.
 1881. **Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 14, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
 1894. **Charabot** (Eugène), licencié ès-sciences, 23, avenue d'Iéna, Paris.
 1891. **Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon, Paris.
 1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.

Date
de
l'admission.

1888. Chassevant (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 32, rue Gay-Lussac, Paris.
1888. Chastaing (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1885. Chenel (Louis), chimiste, 25, Faubourg-du-Temple, Paris.
1889. Choay, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1883. Christoffe, 56, rue de Bondy, Paris.
1883. Claudon (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard Raspail, Paris.
1858. Clermont (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. Clermont (Arthur), 10, rue de l'Abbaye, Paris.
1894. Cochin (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
1879. Colson (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 7, rue Legoff, Paris.
1883. Combes (Alphonse), maître de conférences à la Faculté des sciences, 14, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1886. Combes (Charles), 15, rue Bara, Paris.
1894. Cornette, pharmacien, 137, rue Nationale, Paris.
1891. Dardanne (Alfred), pharmacien, 22, rue Miromesnil.
1884. Darzens, préparateur de chimie à l'École Polytechnique, 24, rue de la Cerisaie, Paris.
1864. Davanne, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1858. Decaux, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1893. Decis, pharmacien, 55, rue du Cherche-Midi, Paris.
1893. Decron (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1886. Defert (René), 89, rue de Grenelle, Paris.
1888. Dehaynin (Félix), 244, rue de Rivoli, Paris.
1859. Dehérain (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. Delachanal, 68, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1885. Delaurier, ingénieur électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1894. Delépine, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris.
1889. Delval-Pascalis, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. Demont, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. Demoussy, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. Depouilly (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
1895. Desprez (G.), pharmacien de 1^{re} classe, 115, rue Saint-Honoré, Paris.
1891. Desesquelle (Dr), 14, rue de Beaune, Paris.
1891. Desgrez, 38, rue de l'Arbalète, Paris.
1893. Despierres (Albert), 60, rue de Vaugirard, Paris.
- Desvignes, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
1888. Deutsch (H.), 50, rue de Châteaudun, Paris.
1884. Didier (Paul), Dr des-sciences, examinateur d'admission à l'École spéciale militaire, 17, rue Mallebranche, Paris.
1893. Didier (Gaston), 69 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
1878. Dietz (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
1888. Ditte, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.

Date
de
l'admission.

1893. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1899. **Dubosc frères et Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1889. **Duperron**, pharmacien, 3^{ter}, rue des Rosiers, Paris.
1892. **Dupont** (Justin), 112, boulevard Rochechouart, Paris.
1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
1883. **Ehrmann** (Edouard), 32, rue de Maubeuge, Paris.
1888. **Eliacheff** (M^{me} Pauline), 7, rue de la Tombe-Issoire, Paris.
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 50, rue d'Assas, Paris.
1895. **Esménard**, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, Paris.
1890. **Etaix** (L.), 167, rue de Rennes, Paris.
1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 15, rue Vauquelin, Paris.
1894. **Eury** (Joseph), interne des hôpitaux, à l'hôpital Bicêtre (Seine).
1866. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
1894. **Fermé** (G.), 9, cité Trévise, Paris.
1890. **Fernbach** (Aug.), 3, square du Croisic, Paris.
1890. **Flévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
1895. **Fourneau** (Ernest), interne à l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
1892. **Freundler**, 16, rue Gay-Lussac, Paris.
1890. **Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 26, rue des Écoles, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg Saint-Denis, Paris.
1890. **Garnier**, pharmacien, 8, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef de l'hôpital Broca, Paris.
1898. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1894. **George**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 38, rue Vital, Paris.
1894. **Gilbert**, 39, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
1898. **Gillet** (Albert), 101, rue d'Aboukir, Paris.
1898. **Gillet** (E.), 3, rue Payenne, Paris.
1858. **Girard** (Aimé), membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1884. **Giraud**, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
1891. **Glaize**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris.
1895. **Gölzer**, préparateur au Lycée Buffon, 56, boulevard du Montparnasse, à Paris.
1893. **Goupil** (Henri), pharmacien, 48, rue Jacob, Paris.
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris.
1890. **Grimaux** (Ed.), membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.

Date
de
l'admission.

1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 8, rue d'Ulm, Paris.
 1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, boul. Ney, Paris.
 1874. **Gundelach** (Ch.), 16, rue Saint-Pétersbourg, Paris.
 1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
 1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
 1864. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 28, rue du Luxembourg, Paris.
 1893. **Hébert** (Alexandre), 68, rue Gay-Lussac, Paris.
 1894. **Hebré**, 25, rue des Écouffes, Paris.
 1896. **Heilmann** (Paul), 37, rue Claude-Bernard, Paris.
 1897. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
 1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
 1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournesfort, Paris.
 1869. **Jannettaz** (Édouard), maître de conférences à la Faculté des sciences, 83, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 68, rue Claude-Bernard, Paris.
 1890. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
 1895. **Joannis**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, Paris.
 1867. **Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
 1876. **Joly**, professeur-adjoint à la Faculté des sciences, 2 bis, square du Croisic, Paris.
 1895. **Jones** (Armand), 1, place de l'Esplanade, Paris.
 1888. **Joulis**, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
 1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
 1894. **Klotz** (Henri), 51, avenue Montaigne, Paris.
 1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
 1880. **Lacroix** (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
 1895. **Lafay** (D^r), 31, rue des Récollets, Paris.
 1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès-sciences, 2, square du Roule, Paris.
 1884. **Lafont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 45, faubourg Saint-Jacques, Paris.
 1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
 1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
 1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
 1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès-sciences, 59, rue Claude-Bernard, Paris.
 1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
 1895. **Lasne** (Henri), ingénieur des arts et manufactures, 10, passage Saulnier, Paris.
 1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
 1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris.

Date
de
l'admission.

1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1864. **Lemoine** (Georges), examinateur de sortie pour la chimie à l'École polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. **Leroy** (V.), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lesieur** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1880. **Lespieau**, agrégé de l'Université, 14, rue de Buci, Paris.
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1880. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 4, avenue du Trocadéro, Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1859. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1888. **Maillard**, 68, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Villefaux, Paris.
1892. **Mantois** (E.), verrier, 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), aide-naturaliste au Muséum, 82, boulevard Beaumarchais, Paris.
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès-sciences, 15, place de la Madeleine, Paris.
1894. **Marbautin** (Félix), 27, rue des Boulangers, Paris.
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 43, rue du Temple, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1880. **Massignon**, ingénieur, 19, rue de Sévigné, Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 158, rue Saint-Jacques, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1883. **Mennier**, 10, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.

Date
de
l'admission.

1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié es-sciences physiques 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. **Moreigne** (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1892. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1890. **Moureu** (Charles), pharmacien en chef de l'Asile Ville-Evrard, 25, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1892. **Muttele** (Fernand), ingénieur chimiste, licencié es-sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
1891. **Naegeli** (Ernest), 21, rue Valette, Paris.
1894. **Nietzberg**, 18 bis, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), docteur es-sciences, chef du laboratoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier** (Louis), docteur es-sciences, 34, rue de Provence, Paris.
1893. **Oliviero**, préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), directeur de la Société Anglo-Française des parfums perfectionnés, 7, quai de Seine, à Courbevoie (Seine).
1893. **Paillard**, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1878. **Patry**, 20, rue de Saint-Petersbourg, Paris.
1890. **Péchar**, à l'École normale, 45, rue d'Ulm, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), 10, rue Gérando, Paris.
1894. **Ponsot**, professeur au lycée Condorcet, 51, rue Claude-Bernard, Paris.
1894. **Porcher**, répétiteur de chimie à l'École d'Alfort, à Alfort (Seine).
1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
1888. **Poulenc** (Camille), docteur es-sciences, 19, rue des Archives, Paris.
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1872. **Prunier**, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard de Port-Royal, Paris.
1896. **Quillard** (Charles), 14, rue Godefroy, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, Paris.
1894. **Régnard** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris.
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1894. **Riban** (J.), directeur adjoint du Laboratoire d'enseignement chimique des Hautes-Études, 85, rue d'Assas, Paris.

Date
de
l'admission.

1893. **Rivals** (Paul), agrégé de l'Université, 6, rue Rataud, Paris.
1899. **Rivière** (G.) et C^e, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1895. **Robert** (Ernest), chimiste de la maison Hardy-Milori, 26^{1/2}, rue de Paris, à Montreuil (Seine).
1896. **Robin** (Pierre), pharmacien de 1^{re} classe, interne à l'hôpital de la Charité, 35, rue de Turbigo, Paris.
1895. **Roblino**, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).
1888. **Roccolino** (baron G. de), 7, rue de Naples, à Paris.
1899. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1882. **Rousseau** (G.), 10, rue Méchain, Paris.
1893. **Rousseau** (Paul), fabricant de produits chimiques, 16, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
1893. **Roux** (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 223, boulevard Raspail, Paris.
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1899. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
1861. **Schlössing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil-Paris.
1895. **Schneider** (Th.), 5, rue Bosio, Auteuil-Paris.
1890. **Schutzenberger** (Paul), membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 12, rue Cassette, Paris.
1893. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris.
1890. **Sorot** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1893. **Target** (Émile), 26, rue Saint-Gilles.
1893. **Tassilly**, préparateur au Collège de France, 6, rue des Ursulines, Paris.
1874. **Thénard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1896. **Thibault**, licencié es-sciences, 21, place du Marché-Saint-Honoré, Paris.
1874. **Thierry** (Dr Maurice de), 119, rue d'Alésia, Paris.
1888. **Thomas-Mamert** (René), 22, rue Cassette, Paris.
1895. **Thomas** (Victor), 151 *bis*, rue Saint-Jacques, Paris.
1892. **Tilly** (Jean), 1, rue Nouvelle-du-Parc, à Arcueil-Cachan (Seine).
1896. **Tissier** (Louis), 218, rue de Grenelle, Paris.
1895. **Tertel**, 6, rue de Suez, Paris.
1896. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris.
1887. **Trillat**, 3, rue Franklin, Paris.
1892. **Tripiet** (Jules), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1895. **Urbain**, préparateur à la Faculté des sciences, 42, rue d'Ulm, Paris.
1876. **Valeur** (Amand), interne en pharmacie, à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
1890. **Van-Eyk**, 4, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine-et-Oise).

Date
de
l'admission.

1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 53, rue Boulard, Paris.
 1891. **Vauthier**, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.
 1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1894. **Verley** (A.), 8, passage Gourdon, Paris.
 1890. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
 1889. **Vian** (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris.
 1879. **Vieille** (Paul), ingénieur des poudres, 19, quai Bourbon, Paris.
 1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
 1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 23, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1889. **Virolleaud**, ingénieur, 14, rue de Chabrol, Paris.
 1894. **Viron** (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris.
 1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
 1886. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1887. **Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
 1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
 1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris.
 1868. **Wyrouboff** (G.), docteur ès-sciences, 141, rue de Rennes, Paris.
 1874. **Yvon**, pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris.

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1889. **Ackermann**, ingénieur des mines, chimiste au laboratoire d'essai des ciments du service du génie, boulevard de Châtillon, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais).
 1895. **Aguilar** (Alberto d'), docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
 1892. **Ali-Riza**, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
 1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
 1894. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
 1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
 1894. **Anze** (César), pharmacien de 1^{re} classe, à Cachabamba (Bolivie).
 1881. **Apéry** (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople (Turquie).
 1896. **Arroyo** (Dr José, D.), professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
 1896. **Artowski**, 32, rue d'Harscamp, à Liège (Belgique).
 1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
 1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Date
de
l'admission.

- 1884. **Athanasesco (N.)**, professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunale, Bucarest (Roumanie).
- 1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
- 1898. **Auger (V.)**, 79, rue de Ségur, à Bordeaux (Gironde).
- 1895. **Auriol (H.)**, professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève (Suisse).
- 1870. **Bayser (Von)**, recteur de l'Université de Munich, Bavière.
- 1892. **Bailly (René)**, 33, rue Saint-Jean, à Neufchâteau (Vosges).
- 1890. **Bailly (Claude)**, 11, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
- 1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
- 1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
- 1894. **Barbier (X.)**, docteur ès-sciences, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
- 1883. **Bardot (Ch.)**, ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
- 1868. **Barillot (E.)**, chimiste à Clamecy (Nièvre).
- 1887. **Barral (Dr Etienne)**, chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
- 1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
- 1868. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
- 1894. **Bayer (K.-J.)**, à Brünn Giskrastrasse, 28 (Autriche).
- 1892. **Bayrac (H.)**, professeur agrégé de la Faculté de médecine, 2, rue Arnould de Vivez, à Lille (Nord).
- 1881. **Bechi (Guido de)**, administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 7, avenue Pinel, à Asnières (Seine).
- 1893. **Beilstein**, professeur à l'Institut technologique de Saint-Petersbourg (Russie).
- 1893. **Benneville (James S. de)**, 123, South Sevrenth 7 th., Philadelphie (Etats-Unis).
- 1889. **Berg, (A.)**, professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
- 1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépigny (Eure).
- 1896. **Biarnès**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse (Haute-Garonne).
- 1896. **Bergé (Albert)**, agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
- 1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
- 1896. **Biosca (Dr Placido)**, 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
- 1890. **Blaise (Victor)**, 2, rue Albouy, Paris.
- 1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
- 1877. **Blarez (le Dr Charles)**, professeur à la faculté de Médecine, 89, rue Porte-Dijeaux, à Bordeaux (Gironde).
- 1889. **Boidin (Aug.)**, 73, Grande-Route, à Lomme-Canteleu, près Lille (Nord).

Date
de
l'admission.

1895. **Bellement** (Grégoire, de), 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Benna** (Auguste-E.), docteur ès-sciences, 6, rue Saint-Léger, à Genève (Suisse).
1890. **Bouchez** (Léon), ingénieur chimiste de la Compagnie française des mines de Laurium Esgasteria (Grèce).
1890. **Bourcart** (Robert), maison A. et F. Schœller, à Opladen, près Cologne (Allemagne).
1896. **Bourcet** (Paul), étudiant en médecine, 2, rue de la Préfecture, à Besançon (Doubs).
1890. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1885. **Bouveault** (L.), 21, rue Chaponnay, à Lyon (Rhône).
1895. **Bracennier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1893. **Brancovici**, ingénieur chimiste, 222, Calca Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1890. **Brigonet père**, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1895. **Briones**, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili).
1891. **Brison** (J.), Ingénieur chimiste, 10, rue Amelot, Paris.
1894. **Brissonnet**, pharmacien de 1^{re} classe, professeur suppléant à l'École de Médecine, à Tours (Indre-et-Loire).
1895. **Brunel**, lieutenant au 5^e régiment d'artillerie, 3, rue des Mousselots, à Besançon (Doubs).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Dauvel, Lausanne (Suisse).
1895. **Buart** (Charles), chimiste à la monnaie de Guatemala (Amérique Centrale).
1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1889. **Buisine** (P.), préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1887. **Butureanu** (V.-C.), professeur au lycée, Strada Golia, 67, à Jassy (Roumanie).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1890. **Cappelle**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890. **Carrel** (Paul), à Voutré (Mayenne).
1895. **Carracido** (Dr J. R.), professeur de chimie à l'Université centrale de Madrid (Espagne).
1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
1895. **Causse**, pharmacien à Orléans (Loiret).
1895. **Cavalier** (Jacques), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1874. **Cazeauve** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 21, quai Saint-Vincent, à Lyon (Rhône).
1887. **Chalkley Palmer** (T.), Box. 19, Chester. Pa. (États-Unis).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).

Date
de
l'admission.

1803. **Charbonnier** (Emile), 12, quai Choiseul, à Naney (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Charpin** (de), au château de Feugerolle, Le Chambon (Loire).
1893. **Chavanne** (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse).
1896. **Cheunais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1896. **Chevassus**, préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès-sciences, 10, rue Gutenberg, à Genève (Suisse).
1899. **Claissen** (L.), professeur à l'Université, à Aix-la-Chapelle (Allemagne).
1899. **Clauden** (Gustave), à Denain (Nord).
1896. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1899. **Clozel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1898. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue Cuvier, Lyon (Rhône).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
1884. **Coloriano**, docteur ès-sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).
1891. **Coréll**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1890. **Cornet** (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1896. **Corvisy**, professeur au lycée, 75, rue Carnot, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1899. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 36, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1892. **Courtois**, au Baradozick-Brest, par Guipavas (Finistère).
1896. **Couturier** (François), docteur ès-sciences, Grange-Haute, par Vienne (Isère).
1880. **Coux** (de la), 8, rue de Bretagne, à Asnières (Seine).
1892. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1890. **Crismar** (Léon), professeur à l'École militaire, 77, rue de Namur, à Bruxelles (Belgique).
1899. **Dannis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).
1891. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1879. **Debœuf**, pharmacien, 29, rue Heurteloup, à Tours (Indre-et-Loire).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
1894. **Delannay** (Raphaël), pharmacien à Montargis (Loiret).

Date
de
l'admission.

1893. **Delecoeuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demélon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Pyrénées-Orientales).
1889. **Denigès** (D^r), agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1893. **Depares** (Manuel-Orgellès), chimiste, Calle de Valencia, 305, pral 2^e, à Barcelone (Espagne).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 22, boulevard du Nord, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Deschamps**, pharmacien de 1^{re} classe, professeur à l'École de médecine de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1896. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1883. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris.
1890. **Dony**, 327, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, chimiste de la Société des Savonneries Serpette, à Nantes (Loire-Inférieure).
1882. **Doremus** (D^r Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1889. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, au-fois Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Effront** (D^r Jean), 8, avenue de la Hulpe, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1886. **Egraz** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).
1891. **Esnier** (Jules), place d'Armes, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1895. **Favrel**, licencié ès-sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Gironde).
1889. **Férée** (Jules), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences (Institut chimique), 76, rue Charles VII, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Fèvre** (Albert), chimiste, à Paray, près Sens (Yonne).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse (Berlin) (Allemagne).
1891. **Flavitzky** (D^r F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1880. **Fleurent** (E.), préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 14, rue Milton, Paris.
1895. **Fonzet-Diacen** (Henri), chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

- Date
de
l'admission.
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1893. **Fournier**, professeur au lycée de Poitiers (Vienne).
1896. **Fournier** (D.), chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont** (D^rA.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104 à Leyde (Pays-Bas).
1894. **Franck** (Léon), assistant au Laboratoire de chimie de l'Université, Buhlplatz 6 II, à Berne (Suisse).
1883. **Gall** (Henri), directeur de l'usine des produits chimiques, à Villers, par Hermes (Oise).
1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1898. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Genvresse**, 7, rue Gambetta, à Besançon (Doubs).
1887. **Gigodot et Laprêvôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès-sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1897. **Girard** (Otto), ingénieur chimiste, à Aiseau, par Tamines, arrondissement de Charleroi (Belgique).
1885. **Girardet** (Fernant), 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1875. **Gladiys**, directeur des usines de Mante, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaisot**, à Aber Wrach (Finistère).
1895. **Gordon** (D^r Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1890. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
1883. **Griffiths** (D^r A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brighton Londres (Angleterre).
1895. **Guérin** (Réné), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).
1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardenne).
1883. **Guichard** (P.), chimiste, 34, avenue Jacqueminot, à Meudon (Seine-et-Oise).
1894. **Guiselin** (A.), chimiste à la section technique d'artillerie, 4, rue Hautefeuille, à Paris (Seine).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1883. **Guntz**, 9, rue de l'Hospice, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).

Date
de
l'admission.

1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
 1895. **Hakki-Bey** (Ismail), essayeur de la Monnaie, à Constantinople (Turquie).
 1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
 1888. **Hausser**, 4, avenue de Paris, à Villeneuve-Saint-Georges (Seine-et-Oise).
 1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieure, de pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1891. **Hérault**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
 1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et C^{ie}, à Mâcon (Saône-et-Loire).
 1896. **Holleman** (A.-F.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).
 1896. **Hugoumenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
 1894. **Imbert**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
 1884. **Istrati**, 11, Calera Dorobantilor, à Bucarest (Roumanie).
 1886. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1892. **Jaubert** (Dr Georges), 102, route de Carouge, à Genève (Suisse).
 1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, chez MM. Kœchlin frères, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
 1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 468, à la Havane (Cuba).
 1873. **Jouvaïn** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
 1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
 1896. **Kablukow** (Ivan), professeur agrégé au Laboratoire de chimie de l'Université, à Moscou (Russie).
 1888. **Kahlbaum** (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).
 1877. **Kienlen** (Paul), directeur de la Société française de l'alumine pure, 8, boulevard Saint-Louis, à Aix (Bouches-du-Rhône).
 1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
 1866. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1888. **Kœchlin** (Edouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Loerrach, (Grand-Duché de Bade).
 1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
 1894. **Kowalski** (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
 1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
 1890. **Labasse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
 1895. **Labry de Bruyn** (Dr C.-A.), 2, Parkstr 151, à Amsterdam (Hollande).
 1888. **Lachaud** (Marcel), 2, rue des Carrières, à Charenton (Seine).

Date
de
l'admission.

1889. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1894. **Lamy**, licencié ès-sciences, pharmacien de 1^{re} classe, à l'hôpital maritime de Brest (Finistère).
1896. **Lecoq**, élève à l'Institut chimique, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès-sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1891. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1889. **Leleu** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Langfeld** (M.-Félix), University of Chicago, à Chicago (Etats-Unis).
1893. **Lenoble** (E.), 28 bis, rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1889. **Léris**, directeur-technique des Établissements de V. Rousselot et C^{ie}, à Château-Renault (Indre-et-Loire).
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 21, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1881. **Leser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescour**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1890. **Linebarger** (C.-E.), 2601 Calumit av., Chicago (Illinois), Etats-Unis.
1895. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1883. **Louguinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste en chef au Laboratoire des Douanes, à Cette (Hérault).
1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. **Malbot** (H.), chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale C^{ie}, Virginia (Etats-Unis).
1895. **Manceau**, professeur au Collège d'Épernay (Marne).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancredi, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1878. **Margottet**, recteur de l'Académie, à Chambéry (Savoie).
1891. **Marie**, agrégé à la Faculté de médecine de Toulouse (Haute-Garonne).

Date
de
l'admission.

1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et C^{ie}, usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886. **Martinon**, 152, cours Lafayette, à Lyon (Rhône).
1880. **Masset**, pharmacien de 1^{re} classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).
1891. **Matignon**, agrégé des sciences physiques, docteur ès sciences, 89, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1887. **Meslans** (Maurice), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 9, rue Trouillet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Schwarzspanierstrasse, 20, à Vienne (Autriche).
- Michaud**, 80, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).
1892. **Michel** (Edmond), préparateur à l'Institut chimique, 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1880. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).
1882. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1890. **Mouy**, pharmacien de 1^{re} classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller** (J.-A.), Dr ès sciences, professeur, 6, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
1880. **Müller** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences. Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Naudin**, 119, rue de Paris, Les Lilas (Seine).
1873. **Nilson** (Dr L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
1883. **Orjonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1892. **Paunescu**, 41, rue Printemps, Cracova (Roumanie).

Date
de
l'admission.

1886. **Pechmann** (H. von), professeur de chimie organique à l'Université de Tübingen, Wurtemberg, Wilhelmstrasse, 9.
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1893. **Perrier** (Gustave), chef des Travaux chimiques à la Faculté des sciences et à l'École de médecine de Caen (Calvados).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1883. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
1887. **Petit** (P.), professeur à la Faculté des sciences, 21, rue Baron-Louis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Petri**, administrateur des mines de Bonawiller (Basse-Alsace).
1891. **Philippe** (H.), pharmacien, 82, avenue de Saxe, Lyon (Rhône).
1890. **Pictet** (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Arlonnes).
1889. **Pilon frères et Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1892. **Pivot**, pharmacien, à la Tour du Pin (Isère).
- Plimpton** (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W. London (Angleterre).
1879. **Pomey**, 70, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1894. **Pompeu do Amaral** (Abelardo), 15, boulevard du Pont-d'Avre, à Genève (Suisse).
1891. **Potylitzine**, professeur à l'Université de Varsovie (Pologne).
1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
1885. **Pury** (Hermann de), à Clarens (Vaud), Suisse.
1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
1886. **Quessaud** (J.), 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, membre correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1892. **Raspiller** (Maurice), 4, rue de Bon-Secours, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Raulin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, professeur à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Leonardo), professeur de chimie et directeur de l'Institut royal technique, à Girgente (Sicile).
1878. **Richard** J.-Auguste), Directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892. **Richard** (Camille), préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date
de
l'admission.

1890. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint Pierre, à Lyon (Rhône).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 239, rue Lafayette, à Paris (Seine).
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 335, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1894. **Romburgh** (van), directeur du Laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Ken-Meuh, près Buitenzong (Ile de Java).
1865. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1894. **Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1895. **Roussset** (L.), préparateur à la Faculté des Sciences, à Lyon (Rhône).
1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889. **Rubbers** (Auguste), 14, rue Agha-Haman, à Constantinople (Turquie).
1884. **Santos** (Ferreira dos), professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio-Janeiro (Brésil).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1890. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Schœn**, chimiste, 40, rue de l'Arsenal, à Mulhouse (Alsace).
1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).
1893. **Secrétant** (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1896. **Seigneuret** (Louis), 67, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. **Seyewetz** (A.), chef des Travaux à l'École de Chimie Industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva** (A. J. Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1895. **Silva** (Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1895. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1893. **Silverio** (Nicasio), professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1894. **Simon** (Victor), élève à l'Institut chimique, 33, rue de Rigny, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).

Date
de
l'admission.

1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 56, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1895. **Sousa Gomès** (D^r), professeur de chimie à l'Université de Coimbre (Portugal).
1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C., États-Unis).
1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Marungasse 4 neu, à Prague (Bohême).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).
1876. **Theye** (Carlos), ingénieur, Santissima Trinidad San Marcos (île de Cuba).
1881. **Tiemann** (D^r Ferd.), professeur à l'Université, Bendlerstrasse, 18, Berlin W. (Allemagne).
1891. **Timofejew** (D^r Wladimir), professeur à l'Université de Kharkow (Russie).
1892. **Tite** (Georges), Ware Herts (Angleterre).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Vaillant** (Victor), à la Faculté des Sciences, 273, rue Nationale, à Lille (Nord).
1895. **Vandevelde** (A.), assistant à l'Université, 9, rue du Vieux-Marché-au-Bétail, à Gand (Belgique).
1892. **Varenne**, 58, rue de Paris, à Pantin (Seine).
1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien, à Fécamp (Seine-Inférieure).
1890. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Vézes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1887. **Viard** (Georges), examinateur d'admission, à l'École militaire de Saint-Cyr, 70, boulevard du Montparnasse, Paris.
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1874. **Vignon** (Léo), maître de conférences à la Faculté des sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1895. **Vincent** (René), 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1895. **Violette** (C.), Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Lille, 43, rue Paton, à Lille (Nord).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1893. **Wahl** (André), chimiste à la Clayton Aniline C^{ie}, à Clayton-Manchester (Angleterre).
- Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.
1883. **Wehrung** (Paul), à Argenteuil (Seine-et-Oise).

Date
de
d'admission.

1894. **Weinberg** (G.), Ingénieur-chimiste de la C^e des forges et aciéries de Donetz, à Droujkowka, gouvernement d'Ékaterinoslaw (Russie).
1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, chef des Laboratoires de la Sucrierie d'Ardres (Pas-de-Calais).
1894. **Welt** (M^{me} Ida), 39, route de Fontainebleau, à Gentilly (Seine).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsch (Sibérie).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1895. **Westerbaan Muurling** (F.), à Krimpen-sur-Ysel (Hollande).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).
1895. **Willemijn** (Albert), préparateur à l'Institut chimique, 44, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 26th Street, à New-York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Petersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès-sciences, à Roman (Roumanie).
1895. **Zorn**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1892. **Zlotesco** (Nicolas N.), 90, Strada Isvor, à Bucarest (Roumanie).
-

MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.

1

2

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 4 DÉCEMBRE 1895.

Présidence de M. WYROUBOFF, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BLAISE, 111, boulevard de Port-Royal, à Paris ;

M. ESMÉNARD, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. COLLET, 5, place des Capucins, à Lyon ;

M. VINCENT (René), 25, rue Sigisbert Adam, à Nancy ;

M. VILLEMEN (Albert), préparateur de chimie à l'Institut chimique de Nancy ;

M. GIRARDET (Fernand), 9, rue Sigisbert Adam, à Nancy ;

M. GRÉGOIRE DE BOLLEMONT, 39, place Carrière, à Nancy.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BARBEY, pharmacien à Flixecourt (Somme), présenté par MM. MAUDIN et BÉHAL ;

M. ISMAIL HAKKI BEY, essayeur de la monnaie de Constantinople, 84, rue Monge, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT.

M. JOFFRE rend compte de ses nouvelles recherches sur la valeur agricole du phosphate rétrogradé.

Il résulte de ses expériences que ce phosphate a une valeur fertilisante inférieure à celle du phosphate tricalcique.

M. Henri LASNE présente, au sujet de cette communication, les observations suivantes.

Il se trouve, en effet, dans la partie des superphosphates qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le citrate d'ammoniaque

alcalin, des phosphates de fer et aussi des phosphates d'alumine ; mais cela n'exclut pas la présence du phosphate bicalcique. Par exemple, dans certains superphosphates d'os, où le fer et l'alumine ne se rencontrent qu'en proportion très minime, il y a souvent une quantité considérable d'acide phosphorique insoluble dans l'eau, mais soluble dans le citrate, soit, par exemple, 12 0/0 soluble dans l'eau et 5 0/0 soluble seulement dans le citrate. Or, l'examen microscopique, d'accord avec l'analyse chimique, démontre que c'est bien là du phosphate bicalcique cristallisé.

Quant à l'efficacité agricole du phosphate de fer précipité, les résultats obtenus par M. Joffre sont en désaccord avec beaucoup d'autres expérimentateurs, notamment M. Petermann et divers agronomes allemands et anglais souvent cités. Cette divergence peut s'expliquer, selon moi, par l'emploi d'une terre très siliceuse, la présence du calcaire étant nécessaire à la décomposition et à l'assimilation extérieure des phosphates de sesquioxydes. Ce calcaire agit comme alcali et ne peut être remplacé par des sels neutres de chaux.

M. JOFFRE répond que, sans doute, il peut y avoir du phosphate bicalcique dans les superphosphates d'os, mais que la présence de ce corps n'y est pas constante. Que si, d'autre part, on considère que les superphosphates d'os ne forment qu'une petite fraction de la production des superphosphates, on peut dire, sans exagération, que la présence du phosphate bicalcique est exceptionnelle dans les superphosphates.

M. Joffre répond, en outre, qu'il estime que la terre avec laquelle il a opéré, sans être une terre très calcaire, contenait cependant assez de carbonate de chaux, pour que ce corps puisse décomposer le phosphate de fer, si cette réaction était susceptible d'avoir lieu.

M. LUCAS présente un procédé de dosage colorimétrique du plomb fondé sur la coloration que prend momentanément son sulfure en liqueur étendue.

Cette méthode est applicable aux très faibles proportions de ce métal contenues dans des alliages.

La Société a reçu :

Une note de M. Collet, *sur la triphényléthanone* ;

Un opuscule intitulé : *Institut international de bibliographie* (1^{re} fascicule) ;

Les *Proceedings of the american academy of arts and sciences*, de Boston (nouv. série, t. 22, de mai 1894 à mai 1895) ;

Et *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie* (t. 21, 2^e et 3^e fascicules).

SÉANCE DU VENDREDI 13 DÉCEMBRE 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est adopté.

Sont nommés membres non résidents :

M. BARBEY, pharmacien, à Flixecourt (Somme);

M. ISMAIL HAKKI BEY, essayeur de la monnaie de Constantinople, 84, rue Monge, à Paris.

La Société chimique a reçu, du comité formé pour élever, à Dôle, un monument en l'honneur de Louis Pasteur, une invitation à souscrire à cette érection.

Les membres de la Société qui désireraient souscrire peuvent adresser leur souscription, soit au trésorier, soit au secrétaire de la Société.

La Société a reçu du ministère de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes, une lettre annonçant que l'ouverture du Congrès des sociétés savantes aurait lieu à la Sorbonne, le mardi 7 avril, à 2 heures.

Les membres de la Société qui désirent prendre part aux réunions du Congrès et y communiquer, sont priés d'adresser, avant le 15 janvier, l'analyse détaillée du sujet sur lequel ils désirent communiquer, au 1^{er} bureau du secrétariat et de la comptabilité.

La Société a reçu une note du bureau de l'Institut international de bibliographie.

M. BÉCHAMP, conformément aux conclusions de la première partie de sa communication, pose en principe que le lait doit être spontanément altérable. Il décrit l'expérience qui lui a permis de démontrer cette vérité et de découvrir que la cause de l'aigrissement et de la coagulation du lait n'est ni l'oxygène de l'air, ni les *germes* qu'une autre expérience lui avait fait découvrir dans l'air commun, mais les microzymes propres que le lait, comme toutes les humeurs, tissus et cellules, contient en tant qu'éléments anatomiques essentiels, fondamentaux et constants.

Il défend ensuite cette expérience et en développe les conséquences par de nouvelles expériences. Voici les principaux points de sa démonstration :

1° L'aigrissement est le phénomène essentiel de l'altération du

lait; c'est une fermentation complexe : lactique, acétique et alcoolique, sans dégagement de gaz;

2° Ce que l'on appelle la coagulation du lait aigri est un phénomène secondaire : la précipitation de la caséine des caséinates du lait par les acides lactique et acétique de l'aigrissement;

3° L'acide lactique ne coagule pas le lait; il précipite la caséine des caséinates et peut la redissoudre ensuite;

4° Le lait, au moment de la mulsion, contient déjà de l'alcool et de l'acide acétique; ils ne font qu'augmenter pendant et après l'aigrissement de la précipitation qui lui succède;

5° Les microzymes sont innombrables dans le lait dès l'issue de la glande; ils peuvent en être isolés;

6° Les phénomènes de l'aigrissement et de la formation du caillé sont les mêmes à l'abri absolu de l'air, en présence de la créosote, ou, sans créosote, au contact d'un volume limité d'air ou d'un volume illimité de cet air commun, même quand on ne prend aucune précaution contre les poussières atmosphériques;

7° Dans tous les cas, au moment où l'aigrissement a amené la formation du caillé, on ne découvre pas autre chose que les microzymes dans la préparation;

8° La créosote, le phénol, etc., à certaines doses déterminées, retardent plus ou moins le phénomène, mais il s'accomplit toujours de la même manière;

9° Après la formation du caillé, même en présence de la créosote à dose convenable pendant l'aigrissement, des bactéries apparaissent inévitablement dans le lait. Ces bactéries paraissent d'une seule espèce;

10° Les bactéries ne sont que la dernière phase de l'évolution des microzymes; les phases qui précèdent sont les microzymes en forme de 8 et des chapelets à 3, 4, 5, 6... microzymes;

11° L'évolution des microzymes du lait créosoté est nécessairement fonction de la température de l'étuve, 30°;

12° Le lait créosoté, à la dose qui permet l'évolution microbienne des microzymes, peut être séparé de ses microzymes et globules laiteux par une filtration soignée aux environs de zéro. Le liquide limpide est désormais inaltérable au contact d'un volume limité d'air;

13° La créosote, le phénol, l'éther, le chloroforme, le sublimé, à dose suffisante, à la température ordinaire de notre climat, empêchent absolument l'évolution des microzymes du lait. Si la dose est assez forte, elle l'empêche même à la température de 30 à 40°;

14° Sous l'influence de ces agents, employés aux doses qui em-

pèchent l'évolution des microzymes, à la température ordinaire, ou à 25-30-40°, l'aigrissement ne se produit plus, mais un certain mode de coagulation se manifeste après un plus ou moins long temps, qui peut aller à six mois ;

15° Les microzymes laiteux deviennent bactéries par évolution, lorsqu'ils ne sont plus dans leurs conditions normales d'existence, qui sont réalisées physiologiquement dans la glande mammaire ; inversement, les bactéries peuvent, par régression, se résoudre en microzymes lorsque, pour elles aussi, les conditions d'existence viennent à changer. Ce qui est vrai des microzymes laiteux, l'est de ceux des humeurs et tissus ; de telle façon que, généralement, les microzymes atmosphériques sont des microzymes de bactéries et peuvent avoir acquis d'autres fonctions.

En terminant, M. Béchamp annonce qu'il fera connaître les observations et expériences de plusieurs savants qui ont cru voir les microzymes ou qui, ne les ayant pas vus, n'ont pas moins prouvé, à leur tour, que les matières organiques au sens physiologique, sont, comme le reste, spontanément altérables.

M. TANRET obtient le galactose β en précipitant rapidement par l'alcool absolu une solution concentrée de galactose très pur, qui a été chauffée pour opérer la transformation du galactose ordinaire ou α ($\alpha_D + 140^\circ$) en galactose β ($\alpha_D + 81^\circ,60$). Si le galactose contient au moins un millième de phosphates alcalins ou alcalino-terreux, et qu'on fractionne la précipitation, on obtient un précipité dont le pouvoir rotatoire est inférieur à celui du galactose β . En recommençant les fractionnements jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire du sucre précipité cesse de baisser, on obtient finalement le galactose γ qui a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = +53^\circ$, ou plutôt $\alpha_D < 53^\circ$. Le galactose γ , dissous dans l'eau, se transforme en galactose β en deux heures environ à la température ordinaire, soit en trois fois moins de temps que le galactose α met à descendre de $\alpha_D + 140^\circ$ à $\alpha_D + 81^\circ,60$. Ce galactose retient 0,003 de sel.

A la question de la multirotation des sucres se rattache la question de savoir pourquoi le pouvoir rotatoire varie sous l'influence de la concentration, de la température et de l'alcool. De ses expériences, M. Tanret conclut que le pouvoir rotatoire d'une solution sucrée est dû à la modification ou au mélange des modifications que cette solution renferme actuellement.

M. MOUREU a rencontré de l'argon et de l'hélium en quantité notable dans une source d'azote naturelle. (Gaz de la source minière de Maizières, Côte-d'Or.)

M. Henri LASNE fait une communication relative au dosage de l'alumine dans les phosphates naturels.

Après avoir passé rapidement en revue les méthodes actuellement employées, qui pèchent soit par inexactitude, soit par difficulté d'exécution, il expose les principes d'une méthode nouvelle.

L'alumine, en présence d'un excès d'acide phosphorique, est intégralement dissoute par la soude caustique. Les autres bases restent insolubles, soit à l'état libre, soit à l'état de phosphates. L'alumine est ensuite isolée de cette dissolution par une double précipitation.

Les conditions les plus favorables pour obtenir, à la seconde précipitation, un phosphate d'alumine bien défini et facile à laver ont fait, de la part de l'auteur, l'objet de recherches exposées dans son mémoire.

M. JAY a recherché l'acide borique dans un grand nombre de végétaux, cultivés ou non cultivés, et l'a rencontré dans tous à des doses quelquefois élevées. Des documents présentés, il résulte :

1° Que l'acide borique existe tout au moins sur la plus grande partie de la surface du globe, sinon sur la totalité;

2° Que les végétaux absorbent l'acide borique partout où ils le rencontrent;

3° Que certaines fonctions organiques des animaux n'utilisent pas cet élément, pour la formation du lait, ni du sang, par exemple, bien que les urines en contiennent.

M. GRIMAUX a étudié le quinéthol et l'a trouvé dépourvu de toute action thérapeutique; son dérivé nitré donne, avec l'acide nitrique ou les nitrates en solution d'acide, un précipité très peu soluble. Ce corps permet de caractériser facilement des solutions d'acide nitrique à 1 pour 1,000.

M. Adolphe CARNOT fait hommage à la Société des notes suivantes :

1° *Sur les cristaux des scories de déphosphoration;*

2° *Sur quelques phosphates d'alumine naturels et sur un gisement de minervite;*

3° *Emploi de l'eau oxygénée dans le dosage pondéral et volumétrique du chrome et du manganèse;*

4° *Sur l'oxydation du cobalt ou du nickel en liqueur alcaline et en liqueur ammoniacale, application au dosage de ces métaux;*

5° *Sur le dosage de faibles quantités d'arsenic.*

La Société a reçu :

Deux livres de M. José de Souza Gomés, intitulés : *Leçons de chimie ; Chimica inorganica et Chimica organica* ;

Un opuscule de M. Lenoble : *la Théorie atomique et la Théorie dualistique*, transformation des formules, différences essentielles entre les deux théories ;

Un volume intitulé : *Bibliographie des travaux scientifiques* (sciences mathématiques, physiques et naturelles), publié par les Sociétés savantes de la France, dressé, sous les auspices du ministère de l'Instruction publique, par M. J. Deniker.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1895.

Communications.

M. ARTH étudie l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide γ -pimélique dérivé du menthol. On obtient un dianilide répondant à la formule $C^5H^{10} \begin{smallmatrix} CO. AzH. C^6H^5 \\ CO. AzH. C^6H^5 \end{smallmatrix}$. Ce produit chauffé à 300° se détruit avec formation d'aniline, mais sans fournir le phényl-imide $C^5H^{10} \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} Az. C^6H^5$. Cette réaction confirme l'impossibilité d'obtenir un anhydride avec l'acide susdit; celui-ci ne peut donc être un acide succinique substitué.

M. GUNTZ prépare un chlorure de lithium de formule Li^3Cl en chauffant ensemble au rouge des poids moléculaires de lithium et de chlorure de lithium. Le composé obtenu est un corps gris clair très dur, ressemblant à du chlorure de sodium fondu. Il est décomposable par l'eau en dégageant de l'hydrogène. Il a une légère odeur d'ammoniaque due à la difficulté d'éviter la formation d'une certaine quantité d'azoture de lithium; celui-ci se forme toujours par suite de la facilité avec laquelle le lithium absorbe l'azote.

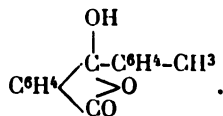
M. Guntz a constaté que cette absorption de l'azote par le lithium se produit même à froid.

M. HALLER fait part de ses recherches sur les produits de réduc-

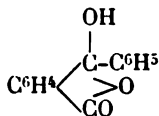
tion par l'amalgame de sodium à 50/0, en solution alcoolique acide, de l'anhydride camphorique droit. Il se forme du camphorate et de l'éthylcamphorate de soude, et environ 20/0 d'un corps huileux au sein duquel se déposent des cristaux formés d'un composé blanc dont la composition répond à la formule $C^{10}H^{16}O^2$. Ce produit se volatilise au bain-marie, il possède une saveur fraîche et piquante, fond à 210° , est insoluble dans l'eau et les alcalis, mais très soluble dans la plupart des autres dissolvants, chauffé avec de la potasse alcoolique il se dissout et la solution, débarrassée de l'alcool, reste limpide. Les acides reprécipitent le corps avec ses propriétés primitives.

M. Haller considère ce composé comme de la *campholide*, c'est-à-dire comme une lactone $C^8H^{14} \begin{smallmatrix} CH^2 \\ \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > O$, présentant quelques analogies avec la phtalide.

M. Guyot s'appuyant sur ce que le chlorure de l'acide p.-toluyl-orthobenzoïque condensé avec le toluène en présence de chlorure d'aluminium donne avec d'excellents rendements de la ditolyl-phtalide, propose de considérer l'acide p.-toluylorthobenzoïque comme un acide-lactone de la forme



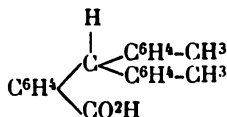
Il rappelle qu'autrefois Bredt a proposé une formule analogue pour l'acide benzoylorthobenzoïque :



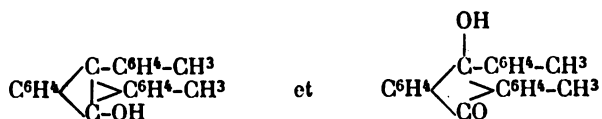
et que plus récemment MM. Haller et Guyot dans une communication à l'Académie des sciences ont repris l'hypothèse de Bredt en l'appuyant sur de nouveaux faits.

M. Guyot décrit ensuite :

L'acide ditolylphénylméthane-o.-carbonique



Les anthranol et oxanthranol correspondants :



tous composés bien cristallisés obtenus avec la ditolylphthalide par les réactions bien connues de Bayer.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

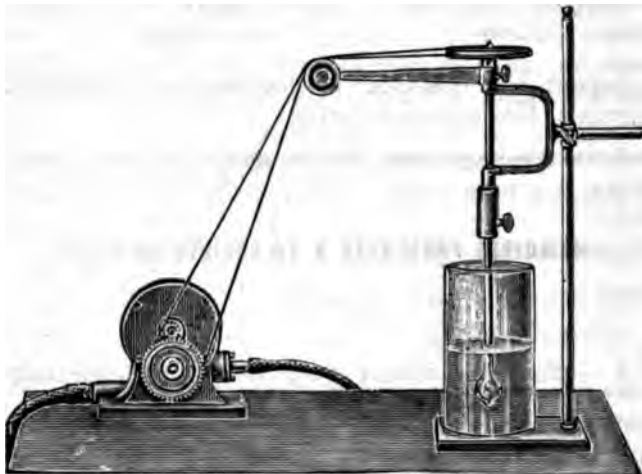
N° 1. — Nouvelle turbine et agitateur pour laboratoire ; par M. Georges F. JAUBERT.

Comme on l'a remarqué depuis longtemps, il est nécessaire, dans un grand nombre de réactions chimiques, comme, par exemple, dans la diazotation, la nitrosation, la sulfonation, etc., de veiller à un mélange intime des corps réagissants. Dans la grosse industrie chimique, on emploie à cet effet de puissants agitateurs mis en mouvement par des moteurs à vapeur, hydrauliques ou autres. Dans les réactions de laboratoire, on emploie de petits agitateurs actionnés soit par une turbine de Raabe, soit par un moteur Heinrici. La turbine de Raabe marche très bien pour de petites opérations ; elle s'applique fort bien aux déterminations cryoscopiques. Pour de grosses opérations, elle est insuffisante ; il faut alors employer un moteur à air chaud Heinrici. Ces derniers marchent très régulièrement et sont sans aucun danger ; ils exigent seulement une dépense de gaz et d'eau.

Pour les laboratoires possédant une canalisation d'eau sous pression, M. Maurer, mécanicien à Genève, a construit, d'après mes indications, une turbine qui, suivant la pression de la colonne d'eau, peut donner jusqu'à une force de 30 kilogrammètres avec une vitesse de 8,000 tours. Cette vitesse a été obtenue avec une pression de 120 mètres, qui est celle de la canalisation de la ville de Genève. La turbine fonctionne très bien aussi avec une pression moindre, et l'on peut obtenir jusqu'à un quart de kilogrammètre et une vitesse de 700 tours avec une pression de 3 mètres.

La turbine se compose d'une roue de 10 centimètres de diamètre

à aubes en laiton, tournant verticalement dans une enveloppe en fonte de fer. L'arbre supportant la roue porte à son extrémité un pignon qui actionne une roue dentée, réduisant au dixième la vitesse



de l'arbre de la turbine. Dans certains modèles, l'engrenage est remplacé par une friction à caoutchouc ; le bruit que fait toujours un engrenage métallique est alors entièrement supprimé.

M. Maurer, sur mes indications, a construit aussi un agitateur à lames de verre dont la compréhension est très simple, si l'on se reporte au dessin ci-dessus.

**N° 2. — Action du chlore sur l'alcool propylique normal ;
par M. A. BROCHET.**

L'action du chlore sur l'alcool propylique normal a été étudiée par MM. Spring et Tart (1), qui essayèrent d'obtenir un chloral propylique analogue au chloral ordinaire en opérant exactement comme pour la préparation de ce dernier corps ; ils ne purent dépasser cependant l'aldéhyde propionique dichlorée α dont ils décrivent un polymère



Ils déterminèrent la constitution de cette aldéhyde par la formation avec l'oxyde d'argent à 170° d'acides acétique, chlorhydrique et carbonique.

(1) W. SPRING et E. TART, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 3, p. 402.

Ils ne firent aucune recherche, ni sur la série des réactions produites, ni sur les corps accompagnant l'aldéhyde dichlorée.

J'ai opéré la chloruration de l'alcool propylique à froid de la même façon que celle de l'alcool méthylique (1) et de l'alcool isobutylique (2). Cette opération demande une lumière assez vive ; la présence du soleil pendant les mois d'automne et d'hiver est indispensable pour arriver à la séparation du liquide chloré en deux couches.

Dans ces conditions, une journée entière est nécessaire pour traiter 400 grammes d'alcool, 550 grammes de chlore peuvent être ainsi absorbés et le liquide forme deux couches pesant approximativement :

Couche supérieure.....	225 ^{gr}
Couche inférieure.....	460

La couche supérieure visqueuse est composée d'eau, d'acide chlorhydrique, d'alcool inattaqué et d'un peu d'aldéhyde chloropropionique. La couche inférieure très mobile est uniquement constituée par de l'oxyde de propyle dichloré dissymétrique.



Cet oxyde distille aisément à la pression ordinaire, mais il est préférable de faire le premier fractionnement dans le vide, en recueillant ce qui passe entre 78 et 83° sous la pression de 15 millimètres.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Cl}^2\text{O}$.
C.....	41.3	42.1
H.....	6.9	7.0
Cl.....	40.7	41.5
O.....	"	9.4

C'est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur caractéristique excessivement tenace, il distille à 80° sous la pression de 15 millimètres et à 176° sous la pression de 762 millimètres.

$$D_4^{15} = 1,129,$$

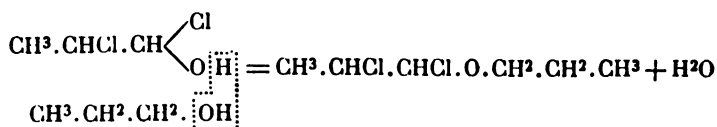
$$n_D \text{ à } 16^\circ = 1,417.$$

L'aldéhyde formée pendant la chloruration de l'alcool propylique

(1) A. BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 681.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 2, p. 685.

possède, ainsi qu'on le verra plus loin, le chlore en position α ; l'alcool dichloré correspondant et l'alcool propylique en excès donnent alors sous l'influence de l'acide chlorhydrique produit, l'oxyde de propyle dichloré dissymétrique d'après l'équation.



(Voir à ce sujet l'action du chlore sur les alcools méthylique et isobutylique, *loc. cit.*)

Cet oxyde de propyle est miscible avec l'acide acétique, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, les alcools, il possède les propriétés réductrices de l'aldéhyde α chloropropionique et avec une intensité égale; le nitrate d'argent ammonio-potassique donne à froid un miroir métallique, le permanganate de potassium est décoloré dans les mêmes conditions, la réduction est instantanée en présence d'alcali; enfin la liqueur de Fehling est réduite à chaud.

L'eau décompose à l'ébullition l'oxyde de propyle dichloré, il se forme de l'aldéhyde α -chloropropionique et du propanal dipropylique chloré d'après l'équation.



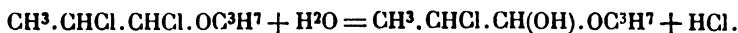
A côté de ces produits on obtient en plus ou moins grande abondance un troisième composé distillant avec régularité à 106-109° et se séparant parfaitement de l'aldéhyde; ce liquide paraît être simplement un mélange à point d'ébullition fixe d'aldéhyde et de propanal monopropylique chloré (propylalcoolate d'aldéhyde α -chloropropionique).



L'analyse élémentaire de ce produit donne des résultats très concordants d'un échantillon à l'autre; ses propriétés physiques (densité, indice de réfraction) ne diffèrent que très peu. Si on le traite par le bisulfite de sodium il se forme le dérivé de l'aldéhyde α -chloropropionique, le liquide restant est de l'alcool propylique renfermant un peu de propanal dipropylique chloré.

Enfin ce liquide ne renferme pas d'eau; il ne colore pas le sulfate de cuivre anhydre. Son poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) est de 128. Ce qui indique un mélange de l'aldéhyde (92.5) avec le propanalmonopropylique chloré (15.5) et non avec l'alcool propylique (60).

Le propanal monopropylique chloré prend naissance d'après l'équation



Aldéhyde propionique monochlorée α . $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{COH}$. — Les produits α -100 résultant de l'action de l'eau sur l'oxyde de propyle dichloré donnent un maximum important à $86-88^\circ$, paraissant répondre à l'hydrate $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}, 2\text{H}^2\text{O}$. ($D_4^{15} = 1.236$, n_D à $16^\circ = 1.441$); cependant ce composé doit être plutôt un simple mélange d'eau et d'aldéhyde chloropropionique; son analyse conduisant à la formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}, 1.85\text{H}^2\text{O}$; de plus à la distillation, on remarque que l'eau et l'aldéhyde se condensent séparément puis se mélangent ensuite.

La dessiccation de cet hydrate est assez difficile, le carbonate de potassium, le chlorure de calcium, l'acétate de sodium fondu, l'acide oxalique desséché, le sulfate de cuivre anhydre donnent de très mauvais résultats. J'ai dû recourir à l'acide sulfurique. A cet effet, l'aldéhyde et l'acide préalablement refroidis à -20° au moyen de chlorure de méthyle sont mélangés à volumes égaux. L'acide se colore légèrement. La décantation des deux liquides est peu aisée à cause de leur viscosité; il faut distiller une première fois l'aldéhyde très rapidement pour éviter son contact prolongé à chaud avec l'acide sulfurique. Il se forme un peu d'acide chlorhydrique qui s'accumule dans les parties légères et après quelque temps de fractionnement on obtient de l'aldéhyde pure donnant à l'analyse.

	Trouvé.			Théorie pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}$.
	I.	II.	III.	
C.....	38.7	38.7	"	38.9
H.....	4.9	5.3	"	5.4
Cl.....	"	"	38.7	38.4
O.....	"	"	"	17.3

Cette aldéhyde chloropropionique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur vive et piquante rappelant celle du chloral et excitant le larmoiement; il est à remarquer qu'une légère addition d'eau modifie considérablement ses propriétés, les produits plus ou moins hydratés ayant une consistance oléagineuse et une odeur beaucoup plus douce. Elle est légèrement soluble dans l'eau, miscible avec le benzène, l'éther, l'acide acétique, les alcools, le sulfure de carbone, etc.

$$D_4^{15} = 1,182,$$

$$n_D \text{ à } 17^\circ = 1,431.$$

Elle donne un dérivé bisulfite en larges lamelles chatoyantes,

possède au plus haut point les propriétés réductrices des aldéhydes et colore le bisulfite de rosaniline.

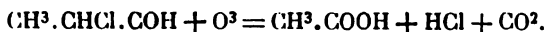
Il peut exister deux aldéhydes propioniques monochlorées : l'aldéhyde β -chloropropionique



résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acroléine, distillant entre 45 et 50° dans le vide, et l'aldéhyde α -chloropropionique non encore isolée.



Le point d'ébullition relativement bas de l'aldéhyde que j'avais obtenue, ses autres propriétés physiques et chimiques, me firent supposer de prime abord que le chlore devait être en position α ; d'autant plus que M. Etard (1), dans l'action du brome, et MM. Spring et Tart (2), dans l'action à chaud du chlore sur l'alcool propylique, ont obtenu les dérivés bisubstitués α de l'aldéhyde propionique. Le doute n'était donc pas possible, cependant j'ai tenu à vérifier à nouveau cette constitution. Alors que le composé de MM. Spring et Tart, qui était un produit de polymérisation, n'agissait sur l'hydrate d'argent qu'à 170°, celui que j'étudiai était attaqué rapidement à froid avec échauffement considérable et dépôt d'argent réduit. Malgré cela je n'employai pas cette voie, la quantité considérable d'oxyde d'argent nécessaire (20 fois le poids de l'aldéhyde) rendant l'opération régulière assez difficile. J'ai préféré l'emploi du permanganate de potassium alcalin; la réduction de ce produit est immédiate et, dans la liqueur filtrée, on peut aisément caractériser les acides chlorhydrique, acétique et carbonique. L'aldéhyde obtenue par chloruration de l'alcool propylique est donc bien chlorée en α et sa décomposition par oxydation se fait de la façon suivante :



Contrairement aux autres aldéhydes de la série grasse chlorées ou non, l'aldéhyde chloropropionique α paraît ne devoir se polymériser que très difficilement. L'acide sulfurique soit à la température ordinaire, soit à — 20°, et quel que soit le temps de contact ne donne lieu à aucune cristallisation; il en est de même de l'acide chlorhydrique. Cependant je ferai remarquer qu'ayant pris le poids molé-

(1) ÉTARD, *Comptes rendus*, t. 114, p. 753.

(2) SPRING et TART, *loc. cit.*

culaire par la méthode cryoscopique (acide acétique) d'un échantillon renfermant un peu d'acide chlorhydrique et préparé depuis plusieurs jours, j'ai obtenu 128 au lieu de 92.5, ce qui indique un commencement de polymérisation bien faible il est vrai.

α -chloropropanal dipropylique $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{OC}^3\text{H}_7)_2$. — Ce composé résulte de l'action de l'eau sur l'oxyde de propyle dichloré, dissymétrique, mais la simple action d'un courant de vapeur d'eau est insuffisante pour détruire entièrement le composé primitif. L'analyse du liquide ainsi obtenu donne toujours des nombres trop faibles pour le carbone, trop forts pour le chlore; il est de toute nécessité, pour avoir un produit pur, de faire bouillir les portions 150-x de la première opération avec une lessive alcaline très étendue. On obtient ainsi un liquide beaucoup plus limpide.

Analyse.

	Trouvé.			Théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{ClO}^2$.
	I.	II.	III.	
C.....	55.3	55.0	"	55.5
H.....	9.5	9.4	"	9.8
Cl.....	"	"	18.9	18.3
O.....	"	"	"	16.4

C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une légère odeur, il est insoluble dans l'eau et miscible avec le benzène, l'éther, les alcools, le sulfure de carbone et l'acide acétique.

$$D_4^{15} = 0,990,$$

$$n_D^{16} = 1,430.$$

Le chloropropanal dipropylique distille sans décomposition à 203° , sous la pression de 755 millimètres; il n'a pas de pouvoir réducteur, cependant à chaud il colore légèrement le nitrate d'argent ammonio-potassique.

Enfin, lorsque l'on opère la chloruration de l'alcool propylique au soleil, et surtout lorsque, vers la fin de l'opération, il y a absorption plus difficile du chlore et qu'une partie échappe à la réaction, les parois des flacons laveurs sont tapissés de cristaux possédant une odeur camphrée; ce produit étant recueilli fond vers 180° , c'est de l'éthane hexachloré C^2Cl^6 .

Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour C^2Cl^6 .
Cl 0/0.....	89.1	90.0

J'ai observé la formation de ce composé et dans les mêmes con-

ditions dans la chloruration des autres alcools, il résulte de la destruction complète, par le chlore, de produits entraînés par le courant gazeux (1).

N° 3. Influence de l'acidité sur les oxydations d'alcools;
par **M. A. BROCHET.**

L'action du chlore sur l'alcool isobutylique donne de l'aldéhyde chlorisobutyrique α , laquelle se condense avec l'alcool en excès sous

(1) Dans le numéro du *Bulletin* du 5 juillet 1895, M. Trillat a fait insérer un article sur la *préparation des amines de la série grasse*, article critiquant quelques recherches que j'avais publiées avec M. R. Cambier, nous n'avons pas cru devoir répondre à ces critiques erronées; nous désirons simplement ramener les choses à leur juste valeur.

« La remarquable réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique, dit M. Trillat, est entièrement due à Plösch (*sic*) qui ne s'est pas borné seulement à expliquer qu'il se formait de la triméthylamine par le chauffage prolongé des deux substances, mais qui a nettement indiqué le moyen d'obtenir de la monométhylamine, etc. »

Ce mémoire *complet* que nous avons déjà cité d'ailleurs forme une note de deux pages. Pour donner plus de force à la réclamation qu'il présente, M. Trillat cite le passage relatif à la monométhylamine; mais il s'arrête prudemment au onzième mot. Nous croyons devoir en reproduire le texte *complet*. (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2117.)

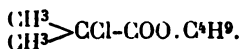
« Hat man die Reaction mit einer ungenügenden Menge Formaldehyde ausgeführt, oder dieselbe frühzeitig unterbrochen, so gelingt es *manchmal* auch die *Formoverbindungen des Monomethylamins*, durch alkoholische Pikrinsäure abzuscheiden. Es indess schwer aus dem Basengemisch, irgend einen derselben in reinem Zustande zu isoliren ».

Nous croyons inutile de donner la traduction littérale de ce paragraphe et nous estimons qu'il y a loin entre la remarque faite par M. Plöchl qui a pu *quelquefois* caractériser le dérivé *méthylénique de la monométhylamine* par l'acide picrique en solution alcoolique, procédé qualitatif plus ou moins sujet à caution et le mode opératoire que nous avons indiqué pour la préparation de la *monométhylamine elle-même* permettant de faire par jour au laboratoire plusieurs kilogrammes de chlorhydrate de monométhylamine pur analogue à l'échantillon (1 kilogr.) que nous avons présenté à la Société chimique dans la séance du 28 décembre 1894.

Le reste de la note de M. Trillat est conçu dans le même sens, mais nous ne voulons pas entrer en discussion avec lui, estimant que l'intégrité dans l'interprétation des textes doit être la base de toute discussion scientifique; en terminant sa note, M. Trillat annonce « n'avoir pas essayé si le chlorhydrate d'ammoniaque pouvait transformer l'aldéhydate d'ammoniaque, suivant la méthode de Plösch (*sic*) en éthylamine, par un chauffage prolongé ». Nous lui ferons remarquer que cet essai a été fait précisément par Plöchl qui a obtenu ainsi une *base pyridique* et le mémoire dont M. Trillat a donné un extrait faisait précisément suite à ce travail, que nous avons d'ailleurs signalé également.

A. B.

l'influence de l'acide chlorhydrique pour donner de l'oxyde d'isobutyle dichloré, l'action de l'eau sur ce dernier composé ne régénère que la moitié de l'aldéhyde. Cette aldéhyde paraissant intéressante à étudier, j'avais pensé l'obtenir directement pure et en grande abondance en empêchant la réaction secondaire de se produire; par exemple en diluant l'acide au moyen d'un grand excès d'eau. A cet effet j'ai dissous 700 grammes d'alcool isobutylique dans 7 litres d'eau et j'ai fait passer dans le liquide exposé au soleil un courant lent et régulier de chlore. Le gaz est immédiatement absorbé et l'on voit, au fur et à mesure que les bulles disparaissent, des gouttelettes huileuses se former et remonter à la surface. La couche supérieure assez abondante étant décantée et lavée avec un peu d'eau ne *renferme pas de chlore*. Elle est constituée en majeure partie d'alcool isobutylique inattaqué renfermant une certaine quantité d'isobutyrate d'isobutyle distillant entre 145 et 150°. J'ai obtenu ainsi le premier jour 180 grammes de produits insolubles renfermant environ 15 0/0 d'éther et le lendemain 75 grammes avec 30 0/0 d'éther. L'alcool inattaqué provenant de ces deux opérations a été dissous à nouveau et soumis à la chloruration, il se forme de nouvelles quantités d'isobutyrate d'isobutyle, mais au bout de quelques jours, on constate la formation de produits chlorés, notamment de l'isobutyrate d'isobutyle monosubstitué.

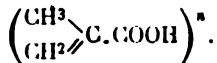


C'est un liquide incolore, d'une odeur très agréable, distillant à 183°.

$$D_4^{15} = 0,998,$$

$$n_D \text{ à } 17^\circ = 1,435.$$

Soumis à l'action des alcalis, ce corps donne de l'alcool isobutylique et, suivant la dilution, la température, etc., soit de l'acide chlorisobutyrique, de l'acide oxyisobutyrique ou de l'acide méthylacrylique, ce dernier se transformant facilement en produits de polymérisation.



Le liquide en présence duquel a eu lieu la chloruration renferme une grande quantité d'acétone; après saturation par la soude et concentration pour éliminer la majeure partie du chlorure de sodium, les dernières eaux-mères sont acidifiées et épuisées par l'éther; j'ai pu retirer ainsi une vingtaine de grammes environ d'un mélange

d'acides : formique, acétique, isobutyrique, chlorisobutyrique, oxy-isobutyrique et méthylacrylique.

J'ai répété cette expérience en employant le carbonate de soude afin de saturer l'acide chlorhydrique au moment de sa formation au lieu de le diluer, j'ai obtenu encore dans ce cas de l'isobutyrate d'isobutyle; les produits légers du fractionnement renfermaient un peu d'acétone et une faible quantité d'aldéhyde chlorisobutyrique α ; ayant isolé les acides je n'en ai retiré qu'une minime quantité. Il se dégage en outre des gaz chlorés, surtout si l'on opère à chaud.

Enfin j'ai fait réagir sur l'alcool isobutylique, le chlore en milieu alcalin sous forme d'hypochlorite de soude. Les deux liquides n'étant pas miscibles, je les ai placés (volumes égaux) dans des vases à large surface pour favoriser le contact et j'ai abandonné le tout pendant 2 mois; au bout de ce temps l'alcool isobutylique renfermait 25 0/0 d'isobutyrate d'isobutyle. La chloruration de l'alcool amylique à froid en présence de carbonate de soude donne du valérate d'amyle; à 100° il se forme des produits chlorés se décomposant à la distillation et des gaz brûlant avec une flamme bordée de vert.

Dans le cas particulier de l'alcool éthylique ces réactions se compliquent, la fabrication du chloroforme étant basée sur l'action des hypochlorites sur l'alcool.

Lieben a signalé qu'il se forme de l'acétate d'éthyle par action du chlore sur l'alcool très étendu. Si l'on ajoute du carbonate de soude à la solution, il y a également, ainsi que je l'ai remarqué, formation de chloroforme à côté de l'acétate d'éthyle et en plus ou moins grande quantité suivant la dilution, la température, etc. Si l'on vient à supprimer l'eau on n'obtient plus de chloroforme, mais le mélange, à cause de sa consistance plus ou moins pâteuse, étant peu propre à être soumis à l'action d'un gaz, il est préférable de changer d'oxydant et d'employer le brome sec. Celui-ci au contact du carbonate de soude et de l'alcool absolu donne à froid, simplement de l'acétate d'éthyle et avec un très bon rendement.

Il était donc établi, d'après ces faits :

1° Que le chlore ou le brome, agissant en milieu neutre ou à peine acide sur les alcools, se comportent comme oxydants (ou plutôt déshydrogénants) et ne se substituent pas dans la molécule;

2° Que la formation d'aldéhyde paraît devoir résulter de l'oxydation en milieu acide.

Quelques nouveaux essais, et des recherches bibliographiques, m'ont permis d'établir que l'acidité est nécessaire pour la forma-

tion d'aldéhyde par oxydation des alcools, non seulement dans le cas du chlore mais également dans celui de l'acide chromique.

C'est ainsi qu'en 1886, M. Godefroy, en faisant réagir le chlore sur un mélange de bichromate de potassium et d'alcool obtint de l'acétate d'éthyle avec un rendement supérieur à 50 0/0. M. Godefroy admettait, pour expliquer ce fait, soit la formation d'aldéhyde, puis de chlorure d'acétyle, soit la formation d'acide acétique. Ces deux composés, sous l'influence de l'alcool en excès, donnant de l'acétate d'éthyle. A mon avis, on doit considérer que cette action du chlore sur le mélange d'alcool et de bichromate, est analogue à celle que je citais plus haut; en effet, le chlore, arrivant dans le ballon, agit sur l'alcool en donnant de l'acétate d'éthyle, l'acide chlorhydrique, mis ainsi en liberté, agit d'une part, sur le bichromate pour former l'acide chromique, lequel fournit une nouvelle quantité d'éther acétique et, d'autre part, sert à dissoudre l'oxyde de chrome résultant de la réaction.

M. Godefroy fait d'ailleurs remarquer que la réaction est exclusivement oxydante dès le début, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas excès d'acide chlorhydrique.

Quant à l'action de l'acide chromique sur les alcools, elle ne donne de bons rendements en aldéhyde que lorsque le milieu est fortement acide, ce fait paraît avoir été remarqué, sinon étudié, par ceux mêmes qui, les premiers, ont proposé ce mode d'oxydation.

La principale impureté qui accompagne une aldéhyde est, en général, l'éther correspondant (acétate d'éthyle avec l'aldéhyde ordinaire, isobutyrate d'isobutyle avec l'isobutanal, valérate d'amyle avec le valéral). Or, si au lieu d'employer un mélange fortement acide, on met la quantité d'acide correspondant théoriquement au bichromate ou inférieure, on constate que le rendement en aldéhyde est insignifiant et que le rendement en éther est au contraire excellent.

M. Fossek (1), pour l'aldéhyde isobutyrique, Bouveault et Rousset (2) pour le valéral, ont proposé, pour éviter la formation d'acétone provenant d'une oxydation trop avancée, de faire arriver dans l'alcool le mélange oxydant qui, étant immédiatement détruit par l'excès d'alcool, ne peut donner d'acétone. Mais, en suivant ces indications, l'oxydation a lieu au début en milieu relativement neutre; pour éviter ce nouvel inconvénient, il est préférable de séparer l'acide employé en léger excès en deux portions que l'on mélange

(1) FOSSEK, *Monatshfte*, t. 4, p. 611.

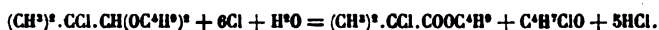
(2) BOUVEAULT et ROUSSET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 300.

avec l'alcool d'une part, avec le bichromate de l'autre ; on se trouve ainsi dans de bonnes conditions pour avoir le meilleur rendement en aldéhyde et le plus mauvais en acétone et en éther.

**N° 4. — Action du chlore à chaud sur l'alcool isobutylique ;
par M. A. BROCHET.**

En 1885, M. Boquillon (1) publia une étude de l'action du chlore sur l'alcool isobutylique ; il décrivit plus spécialement un polymère de l'aldéhyde chlorisobutyrique dont il détermina simplement la formule brute (C^4H^7ClO) ne faisant aucune hypothèse ni sur sa constitution, ni sur son poids moléculaire. Dans un premier travail sur ce sujet en 1891 (2), j'ai montré comment on peut obtenir l'aldéhyde chlorisobutyrique et j'ai déterminé outre sa constitution et sa transformation en paraldéhyde, le poids moléculaire de cette dernière ; enfin, dans un second mémoire (3), j'ai établi de quelle façon se comporte le chlore à froid sur l'alcool isobutylique.

L'action à chaud, que je présente aujourd'hui, est excessivement complexe. Le principal produit obtenu tant que l'alcool est en excès est l'isobutyral diisobutylique monochloré $(CH^3)^2.CCl.CH(OC^4H^9)^2$, qui se forme avec élimination d'eau ; sous l'influence de cette eau, le chlore agit alors comme oxydant et le décompose en donnant de l'isobutyrate d'isobutyle monochloré et de l'aldéhyde chlorisobutyrique α .



Une partie de cet éther chloré peut également provenir, comme je l'indiquai dans le précédent mémoire, de l'action directe du chlore sur l'alcool isobutylique dans certaines conditions de dilution.

On peut caractériser également dans les produits obtenus, les acides isobutyrique, oxyisobutyrique, chlorisobutyrique et méthylacrylique. Ce dernier, notamment, s'accumule pendant le fractionnement dans les portions 160-180°, il se polymérise peu à peu et se dépose sous forme d'une poudre amorphe.

Analyse.

	Trouvé		Théorie pour $(C^4H^7O^2)^2$.
	I.	II.	
C.....	54.9	55.5	55.8
H.....	7.3	7.2	7.0
O.....	"	"	37.2

(1) BOQUILLON, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 5^e série, t. 2, p. 654.

(2) BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 562.

(3) *Ibid.*, 3^e série, t. 3, p. 685.

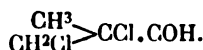
Lorsque l'on poursuit l'action du chlore, il y a formation de dérivés dichlorés, mais en faible quantité; à partir de ce moment, les produits obtenus se décomposent facilement à la distillation en donnant beaucoup de goudrons.

L'aldéhyde isobutyrique dichlorée bout à 123°

Analyse.

	Trouvé		Théorie pour C ⁴ H ⁶ Cl ² O
	I.	II.	
C.....	33.5	"	34.05
H.....	4.6	"	4.25
Cl.....	50.8	50.7	50.35
O.....	"	"	11.35

Je n'en ai eu qu'une faible quantité; elle répond évidemment à la formule

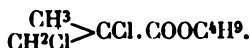


L'isobutyrate d'isobutyle dichloré bout à 229° (D₄¹⁵ = 1,155).

Analyse.

	Trouvé.			Théorie pour C ⁷ H ¹⁰ Cl ² O ² .
	I.	II.	III.	
C.....	44.7	"	"	45.1
H.....	6.7	"	"	6.6
Cl.....	"	33.4	33.5	33.3
O.....	"	"	"	15.0

C'est un liquide d'une odeur moins agréable que celle du dérivé monochloré. Traité par les alcalis, il donne de l'alcool isobutylique, ce qui amène à lui assigner la formule de constitution suivante



Enfin, il se forme à côté de ces produits une quantité considérable de gaz; lorsque le chlore n'est pas en excès j'ai pu caractériser à côté du chlorure de méthyle, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone (jusqu'à 80 0/0 du volume total). Si le chlore est en excès, il n'y a plus que du chlorure de méthyle et de l'acide carbonique (oxychlorure de carbone), mais les parois des flacons laveurs, surtout lorsque ceux-ci sont exposés au soleil, sont tapissées de cristaux d'éthane hexachloré (C²Cl⁶) provenant de la destruction complète d'un peu de produit entraîné par le courant gazeux.

Si l'on fait arriver un courant de chlore dans les vapeurs d'alcool isobutylique en présence des rayons solaires, la combinaison se fait avec flamme, dépôt abondant de noir de fumée et production de gaz analogues aux précédents.

L'action du chlore sur l'alcool isobutylique est donc, ainsi que je l'indiquai plus haut, excessivement complexe; pour en donner une idée, il me suffira de faire remarquer que, dans les différentes recherches que j'ai faites sur ce sujet, j'ai pu caractériser *vingt-quatre produits*. J'ajouterai également que je n'ai jamais constaté la formation de chlorure d'isobutyle.

D'après ces recherches, que je poursuis depuis quatre ans, sur la chloruration des alcools de la série grasse, on peut voir que la partie intéressante est, en général, l'action à froid qui permet d'obtenir des corps définis; l'action à chaud, surtout à partir du moment où il n'y a plus excès d'alcool, donne principalement des produits de décomposition, et la formation d'aldéhydes di et trichlorés est difficile. Jusqu'ici l'alcool éthylique est le seul dont on a pu obtenir un dérivé aldéhydique trichloré et je pense donner prochainement une théorie de la formation du chloral, basée sur l'ensemble des faits que j'ai observés et dont j'ai déjà vérifié les points principaux.

(École de physique et chimie industrielles.)

N° 5. — Sur la triphényléthanone; par M. A. COLLET.

L'action du chlorure de monochloracétyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium a donné à MM. Friedel et Crafts le chloracétylbenzène; l'atome de chlore substitué dans le méthyle n'est pas enlevé dans ces conditions et on n'obtient pas de diphényléthanone $C^6H^5.CH^2.CO.C^6H^5$ (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 1, p. 507).

Le chlorure de trichloracétyle, dans des circonstances analogues, donne naissance à la triphényléthanone $(C^6H^5)_3CHCOC^6H^5$ (Delacre, *Bull.*, 3^e série, t. 13, p. 857).

Il était donc intéressant d'étudier de quelle façon se comporterait le chlorure de dichloracétyle.

Un mélange de 1 partie de chlorure de dichloracétyle et de 10 parties de benzène, séché sur le sodium, est additionné de 2 parties environ de chlorure d'aluminium; l'action est presque nulle à froid; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, soit pendant deux heures à deux heures et demie. Le produit de la réaction est versé dans l'eau, on

décante et on distille le benzène, le résidu est ensuite distillé dans le vide; la portion bouillant de 200 à 300°, se prend en une masse cristalline. Cette dernière est purifiée par une nouvelle distillation et par quatre ou cinq cristallisations dans l'acide acétique chaud.

Le produit obtenu est en belles aiguilles blanches, fusibles vers 135°, donnant à l'analyse :

	I.	II.
Substance.....	0.410	0.2825
CO ²	1.3245	0.915
H ² O.....	0.2305	0.1505

soit en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour (C ^H) ₈ .CH.CO.C ^H ₈ .
	I.	II.	
Carbone.....	88.10	88.33	88.23
Hydrogène.....	6.24	5.91	5.88

C'est donc de la triphényléthanone qui a pris naissance suivant la réaction :

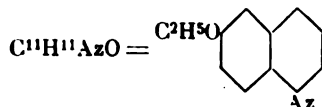


M. Delacre s'étant réservé de décrire cette substance et ses dérivés, je n'ai pas poursuivi son étude.

N° 6. — Sur la paraéthoxyquinoléine; par M. E. GRIMAU.

En faisant agir la glycérine et l'acide sulfurique sur l'anisidine, M. Skraup a obtenu la paraméthoxyquinoléine ou *quinanisol*. La même méthode m'a permis d'obtenir le dérivé correspondant au moyen de l'amido-phénate d'éthyle ou phénétidine. Conformément à la nomenclature adoptée par M. Skraup, le nouveau corps devrait s'appeler *quino-phénétol*; par abréviation, je le désignerai sous le nom de *quinéthol*.

Le quinéthol



est liquide, huileux; il distille sans décomposition à 290-292° et fournit avec les acides minéraux des sels bien cristallisés, dont la solution acide présente la fluorescence des sels de quinine.

Le chlorhydrate $C^{11}H^{11}AzO.HCl$, séché dans l'air, renferme

1 molécule et demie d'eau qu'il perd à 100°. Il est cristallisé en aiguilles facilement solubles dans l'eau.

Le sulfate acide de quinéthol $C^{11}H^{14}AzO.SO^4H^2$ cristallise sans eau; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans environ 50 parties d'alcool à 25°.

Le sulfate neutre n'est pas stable et est dissocié par concentration de ses solutions au bain-marie.

L'azotate est peu soluble et cristallise en aiguilles fusibles à 165°.

Le quinéthol est une base faible; les sels qu'il fournit avec les acides organiques sont dissociés par l'eau.

Avec l'acide azotique fumant, il donne seulement l'azotate; mais un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique le convertit en un dérivé nitré.

Nitroquinéthol $C^{11}H^{10}(AzO^2)AzO$. — On l'obtient en dissolvant le quinéthol dans l'acide sulfurique et y ajoutant 2 molécules d'acide azotique fumant. Le liquide, versé dans l'eau glacée, donne un précipité de cristaux en fines aiguilles qui constituent l'azotate de nitroquinéthol, soluble dans l'eau bouillante qui en dissout environ 10 0/0, à peu près insoluble dans l'eau froide, soluble dans 20 parties d'alcool bouillant et fondant à 193°.

On isole le dérivé nitré en mettant l'azotate en suspension dans l'eau et le décomposant par un excès de potasse ou de soude. On peut aussi obtenir directement le nitroquinéthol en ajoutant de l'azotate de quinéthol à de l'acide sulfurique et précipitant par l'ammoniaque après avoir étendu d'eau.

Le nitroquinéthol est purifié par cristallisation dans 5 à 6 parties d'alcool bouillant. Il se dissout dans 20 parties d'alcool froid. Il est très peu soluble dans l'eau qui, à 100°, en dissout 0,15 à 0,20 0/0.

Il fond à 110°. Suivant les conditions de température et la nature du solvant, il cristallise sous deux formes différentes que l'on peut obtenir à volonté. Dissous dans 7 à 8 fois son poids d'alcool bouillant, il se sépare d'abord en aiguilles légères, puis en prismes losangiques assez durs et épais. De sa solution aqueuse, il se dépose seulement en aiguilles; une solution dans l'alcool faible, à l'ébullition, donne par le refroidissement principalement des aiguilles mêlées de quelques prismes.

Pour obtenir ceux-ci, on dissout le nitroquinéthol dans 15 parties d'alcool et on laisse refroidir lentement. Quand la température est descendue à 28 ou 30°, on y projette des prismes qui déterminent immédiatement la production de cristaux semblables. Si, au contraire, on y projette des aiguilles, ce sont celles-ci qu'on obtient

exclusivement. Recristallisés dans l'eau, les prismes ne donnent que des aiguilles.

Le nitroquinéthol ne présente que de faibles propriétés basiques; le chlorhydrate est dissociable par l'eau; l'azotate, fusible à 193°, est presque complètement insoluble dans l'eau à froid; cette faible solubilité explique comment il prend naissance dans la nitration du quinéthol en présence d'acide sulfurique. Elle permet aussi de reconnaître l'acide azotique et les azotates; une solution de 2 grammes de nitroquinéthol dans 3 parties d'acide sulfurique et 60 parties d'eau précipite immédiatement par l'addition de quelques gouttes d'une solution à 2 pour 1000 d'acide azotique ou d'azotate de potasse. Ce réactif peut être employé pour rechercher l'acide azotique et les azotates.

Amidoquinéthol $C^{11}H^{10}(AzH^2)AzO$. — On réduit le corps nitré, au-dessous de 50°, par le chlorure stanneux en solution chlorhydrique. On obtient par refroidissement un chlorostannate que l'on décompose par un alcali en excès. Le précipité séché est repris par 200 parties d'eau bouillante, d'où il cristallise en petites lames d'un jaune de soufre. Ces cristaux renferment 1 molécule d'eau qu'ils perdent par la chaleur ou par séjour prolongé dans l'air sec. Privé d'eau, ce corps fond à 110°.

Il est coloré en rouge par les acides en donnant des sels mono-acides qui constituent une matière colorante, teignant la soie en jaune peu intense. Les sels diacides sont incolores.

Il se diazote avec facilité et peut fournir des matières azoïques tinctoriales.

Le quinéthol étant un des groupes qui entrent dans la constitution de la quinéthylène, base plus fébrifuge que la quinine, j'avais pensé qu'il pourrait avoir des propriétés thérapeutiques; c'est dans cette intention que j'avais entrepris ce travail; mais l'expérience a démontré que le quinéthol est sans action sur les fièvres intermittentes les plus simples et qu'il ne possède aucune propriété anti-périodique.

**N° 7. — Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique;
par MM. A. BÉHAL et E. BLAISE.**

Lorsqu'on fait passer un courant d'hypoazotide sur de l'acide campholénique inactif, on voit bientôt les cristaux se colorer en bleu, puis fondre en un liquide épais présentant la même coloration. Les résultats obtenus varient avec la quantité d'hypoazotide fixée.

Si l'on fixe une molécule de AzO^2 , et si l'on traite le liquide par une solution saturée de bicarbonate de potassium, il reste à l'état insoluble une huile bleue qui se solidifie bientôt. La masse est essorée et mise à cristalliser dans deux fois son poids d'alcool à 80° .

On obtient ainsi de minces lamelles d'un bleu analogue à celui du sulfate de cuivre. Ce corps fond à $134,5$ et répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$.
C 0/0.....	60.99	60.91
H 0/0.....	8.12	7.61

Dosage d'azote.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$.
Az 0/0.....	7.58	7.10

Ce corps est neutre, ne décompose pas les bicarbonates alcalins et peut se présenter sous deux modifications que nous désignerons sous les noms de *céruléonitrosocampholénolide* et *leuconitrosocampholénolide*.

Cette dernière s'obtient facilement en abandonnant à la lumière diffuse, pendant deux ou trois jours, une solution alcoolique de la modification bleue : il se dépose peu à peu une poudre blanche, qu'on sépare par essorage. La même transformation s'effectue encore, mais beaucoup plus lentement, par simple exposition à la lumière du corps bleu cristallisé.

La modification blanche est insoluble à froid dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, le chloroforme, etc., dissolvants où le corps bleu est très soluble. A chaud, la dissolution s'opère, mais après passage à la forme colorée, et l'on obtient une liqueur bleue. De même, sous la seule influence de la chaleur, le corps blanc fond en une huile bleue. Les deux modifications présentent, d'ailleurs, la même composition centésimale :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$.
C 0/0.....	61.04	60.91
H 0/0.....	8.00	7.61

La forme blanche ne doit constituer qu'un polymère de la forme bleue ; malheureusement la chaleur et la dissolution transformant la modification blanche en modification bleue, il est impossible de déterminer le poids moléculaire de la première.

M. Tanret a observé un fait analogue en étudiant l'azocamphène (*C. R.*, t. 106, p. 749).

Traitée avec précaution par la potasse alcoolique, la céruléo-nitrosocampholénolide réagit énergiquement et donne un dérivé

azoïque ou azoxique rouge que l'amalgame de sodium décolore et qui reprend sa couleur primitive lorsqu'on le traite avec ménagement par l'oxyde mercurique. La matière colorante rouge, après traitement par l'amalgame de sodium, réduit à froid la liqueur de Fehling.

Chauffée à ébullition avec l'étain et l'acide acétique, la céruléonitrosocampholénolide donne deux produits : une lactone non saturée fusible à 31°,5 et un acétate d'amine qui fond à 97°. Ces corps seront décrits plus loin.

Acide nitrocampholénique. — Si, après avoir fixé sur l'acide campholénique une molécule d'hypoazotide, on continue à faire passer le courant gazeux en évitant, au moyen d'un courant d'eau froide, l'échauffement de la masse, on voit, au bout d'un certain temps, se dégager des bulles à la surface du liquide. On arrête à ce moment et on constate que la fixation d'hypoazotide a atteint 1^{mol},5. Le produit est abandonné à lui-même, il s'échauffe fortement et le dégagement gazeux devient tumultueux. Les gaz dégagés sont constitués essentiellement par du bioxyde d'azote et de la vapeur d'eau. Lorsque la réaction est terminée, on trouve, après refroidissement, une masse cristalline d'un blanc jaunâtre qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool concentré bouillant.

Le corps ainsi obtenu se présente sous forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, très solubles dans l'alcool bouillant et fusibles à 175°. L'analyse et la détermination du poids moléculaire conduisent pour ce corps à la formule C¹⁰H¹⁵AzO⁴.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ AzO ⁴ .
C 0/0.....	56.58	56.33
H 0/0.....	7.30	7.04

Dosage d'azote.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ AzO ⁴ .
Az 0/0.....	6.77	6.57

La grandeur moléculaire a été déterminée en solution benzénique

Poids de la substance.....	2,502 ^{gr}
Poids du benzène.....	51
Abaissement du point de congélation.....	1°11

$$M = \frac{4,900 \times 2,502}{1,11 \times 51} = 216.$$

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ AzO ⁴ .
M.....	213

Ce dérivé, déjà obtenu dans diverses réactions par MM. Kachler, Spitzer, Swarts et Zürzer, est désigné sous le nom d'acide nitro-campholénique ; nom impropre, car ce n'est pas un acide ; en effet, en solution hydroalcoolique, il ne décompose pas les bicarbonates alcalins et ne rougit pas le tournesol. Nous lui donnerons le nom de nitrocampholénolide.

Action des bicarbonates alcalins à l'ébullition. — La nitrocampholénolide est mise en suspension dans une solution saturée de bicarbonate de potassium et la masse est soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Celui-ci entraîne une huile qu'on sépare au moyen de l'éther ; ce solvant est évaporé et le résidu distillé dans le vide. A 193°, sous 17 millimètres, passe un liquide qui cristallise par refroidissement. Les cristaux fondent à 31°,5.

Le corps ainsi obtenu ne renferme plus d'azote et répond à la formule $C^{10}H^{14}O^3$. Tout l'azote se retrouve dans la liqueur aqueuse à l'état d'azotite de potassium.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^3$.
C 0/0.....	71.70	72.25
H 0/0.....	8.44	8.43

Ce corps est une didéhydrocampholénolide. En effet, il se dissout à l'ébullition dans les alcalis caustiques, et la liqueur, acidulée après refroidissement, abandonne à l'éther un acide cétonique qu'on purifie par cristallisation dans le benzène ou l'alcool étendu.

Il se présente en aiguilles prismatiques insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et le benzène et peu solubles dans l'éther de pétrole. Il décompose énergiquement les bicarbonates alcalins. Cet acide a pour composition $C^{10}H^{16}O^3$; c'est l'acide dihydrocétocampholénique.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^3$.
C 0/0.....	65.14	65.21
H 0/0.....	9.06	8.60

Chauffé rapidement, ce corps fond à 126°, mais on peut le faire fondre à 112° en le maintenant longtemps à cette température. Ce fait s'explique facilement, car l'acide cétonique se transforme déjà en lactone à une température peu supérieure à 100°. Maintenu quelque temps à 150°, l'acide dihydrocétocampholénique perd de l'eau et régénère la lactone d'où on est parti pour le préparer.

On peut encore obtenir cet acide cétonique en traitant directement la nitrocampholénolide par la soude caustique en solution aqueuse et à l'ébullition ; mais lors de la mise en liberté de l'acide, il se produit des vapeurs nitreuses qui le décomposent en partie.

Réduction de la nitrocampholénolide. — Cette réduction a déjà été effectuée par MM. Kachler et Spitzer (*Mon. f. chem.*, t. 4, p. 650). La réduction s'opère au moyen de l'étain et de l'acide acétique. La nitrocampholénolide est dissoute dans cinq fois son poids d'acide acétique cristallisable et la solution est additionnée d'un excès d'étain. Le tout étant contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe très doucement. Dès qu'on voit quelques bulles gazeuses se dégager, on éteint le feu, car la réaction devient très vive. Lorsqu'elle est terminée, on la complète en portant à l'ébullition pendant quelques instants. On sépare après refroidissement la liqueur de l'étain en excès et on précipite par l'hydrogène sulfuré. Après essorage, on évapore une première fois à sec dans le vide, puis une seconde fois après addition d'acide chlorhydrique. Le résidu, qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu, constitue le chlorhydrate de l'amine $C^{10}H^{17}AzO^2$.

Dosage de chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}AzO^2.HCl$.
Cl 0/0	16.18	16.16

Ce chlorhydrate, chauffé à 200° , se sublime partiellement sans décomposition, tandis qu'une autre partie est décomposée avec formation de lactone; il fond très mal vers 260° . La solution aqueuse chlorhydrique additionnée de chlorure de platine donne un précipité cristallisé de chloroplatinate. Enfin, l'acétate de la base peut servir de sel caractéristique: il est extrêmement soluble dans l'eau, mais cristallise dans l'alcool absolu en longues aiguilles soyeuses fusibles à 97° .

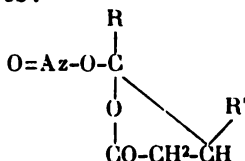
Constitutions. — Les différents faits que nous avons exposés permettent d'établir les constitutions des dérivés obtenus ou, tout au moins, celles des groupements fonctionnels mis en jeu.

Nous nous occuperons d'abord de l'acide nitrocampholénique. Ce corps possède une fonction lactonique; en effet, traité par les bicarbonates alcalins à l'ébullition, il donne une lactone; la fonction lactonique préexiste donc dans l'acide nitrocampholénique, car si ce corps avait une fonction acide, il donnerait un sel de sodium incapable de fournir ultérieurement la lactone. De plus, il est neutre aux réactifs colorés. Quant au groupement AzO^2 , il peut exister sous deux formes: la forme nitro AzO^2 et la forme éther nitreux $O - AzO$. L'acide nitrocampholénique perdant tout son azote sous la seule influence des bicarbonates alcalins à l'ébullition, on serait tenté d'adopter le groupement $O - AzO$; mais, d'autre part, les éthers nitreux ne donnant pas d'amines

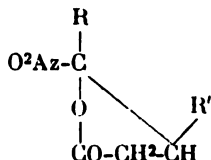
par réduction, le groupement AzO^2 est aussi vraisemblable. Il est probable que les deux formes sont tautomères et que l'une ou l'autre se manifeste suivant le réactif employé.

Enfin, le groupement AzO^2 est situé en γ ou δ , à l'endroit même où est créée la fonction lactonique, ainsi que l'exige la formation d'une lactone et d'un acide cétonique stables ; à toute autre place, en effet, il créerait une fonction alcool qui n'aurait aucune raison de s'éliminer.

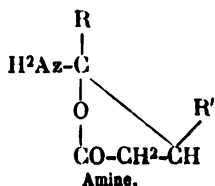
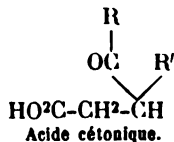
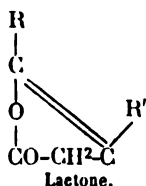
Nous pouvons donc représenter la nitrocampholénolide par ces deux formes tautomères :



et

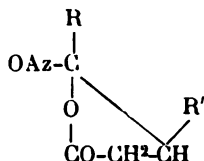


La lactone, l'acide cétonique et l'aminocampholénolide seront représentés par les schémas :



Quant à la céruléonitrosocampholénolide, elle fournit une lactone

et une amine identiques à celles que donne la nitrocampholénolide ; de plus, ainsi qu'il ressort de l'action de la potasse alcoolique, c'est un dérivé nitrosé ; sa constitution est donc la suivante :



N° 8. — Sur la diffusion de la pectase dans le règne végétal et sur la préparation de cette diastase ; par MM. G. BERTRAND et A. MALLÈVRE.

Au cours des recherches que nous avons publiées (1) sur la pectase et la fermentation pectique, nous avons utilisé seulement, comme sources de pectase, les matériaux signalés par Frémy, c'est-à-dire le suc cellulaire de deux racines (carotte, betterave) et de quelques fruits (pommes, poires, etc.).

Nous avons cru utile de rechercher ce ferment dans d'autres organes végétaux, non seulement en raison de l'intérêt physiologique qui s'attache à cette question, mais encore parce que nous pouvions être conduits par là à découvrir quelque organe assez riche pour permettre l'extraction de la pectase ; nous sommes effectivement arrivés à ce dernier résultat et nous avons pu préparer la pectase à l'état solide, ce qu'on n'avait pu faire jusqu'ici.

Ces nouvelles recherches ont montré tout d'abord que la pectase est très répandue dans le règne végétal. Nous l'avons recherchée dans 40 espèces bien différentes de plantes à chlorophylle, dont 5 appartiennent au groupe des cryptogames (fougères, hépatiques, algues) et les autres aux phanérogames, ces dernières se répartissant dans 24 familles. La présence de la pectase dans les rameaux foliacés du *Thuya occidental* a été rendue douteuse par la viscosité du suc cellulaire, mais, dans toutes les autres plantes examinées, à l'exception des aiguilles du *Pin laricio*, nous l'avons mise sûrement en évidence. Encore cette exception unique n'est peut-être due qu'à une extrême pauvreté du suc cellulaire en ferment.

La pectase peut se rencontrer dans les organes les plus divers : les racines et les tiges, les fleurs, les feuilles et les fruits. Nous avons évalué comparativement l'activité de la pectase dans des sucs cellulaires d'origines diverses. Pour cela, nous ajoutons à ces

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 77 et 252.

sucs leur volume d'une solution aqueuse de pectine à 2 0/0 et nous notions le temps nécessaire à la prise en gelée des mélanges. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Tomate (fruit mûr).....	48 heures.
Vigne (fruit presque mûr).....	24 —
Groseiller à grappes (fruit de la variété blanche).....	15 —
Rhubarbe rhapsodique (feuilles) ..	12 —
Marchantie polymorphe (thalle).....	2 h. 30 m.
Carotte (racine cultivée adulte).....	2 heures.
Staphysaigre (feuilles) .	1 h. 30 m.
Gingko bilobé (feuilles).....	35 minutes.
Lilas, Vernis du Japon (feuilles).....	20 —
Carotte (racine cultivée, très jeune).....	15 —
Maïs (feuilles).....	8 —
Iris de Florence (feuilles).....	3 —
Trèfle, Luzerne, Pomme de terre, Navet, Plantain, Ray- grass, etc.....	{ moins de 1 minute.

Ces quelques exemples montrent bien que, d'une espèce à l'autre, l'activité du ferment pectique peut varier dans de très grandes limites. L'activité de la pectase peut même être telle que, dans certains cas, elle se manifeste presque instantanément ; ceci est assez remarquable, car il est rare de voir les diastases réagir d'une façon aussi rapide, même au degré de concentration où on les trouve normalement dans les sucs organiques. Par contre, il y a d'autres cas non mentionnés dans le tableau (racine de betterave, abricot, feuille de vigne), où l'organe est si pauvre en pectase qu'il faut, pour favoriser la fermentation pectique, neutraliser exactement le mélange de suc cellulaire et de pectine et y ajouter un peu de sel de calcium, conformément aux indications que nous avons publiées antérieurement.

L'activité du ferment pectique peut varier non seulement suivant les espèces qu'on examine, mais encore, dans la même espèce, suivant les organes. C'est ainsi que, dans le Potiron, nous avons constaté la prise en gelée du mélange à parties égales de suc cellulaire et de solution de pectine à 2 0/0 :

Pour la tige (base).....	après 20 minutes.
— (sommet).....	— 12 —
Pour le pétiole (de feuilles ayant 25 ^{cm} de large) ..	— 8 —
Pour la feuille (de 25 ^{cm} de large).....	— 1 —
— (de 7 à 9 ^{cm} de large).....	— 3 —
— (de 1 à 5 ^{cm} de large).....	— 1 —
Pour la corolle (fleur mâle).....	— 45 —
Pour le fruit (très jeune, diamètre 4 ^{cm})	— 30 —

On voit, par ces résultats et ceux cités plus haut, que ce sont généralement les feuilles, surtout des plantes à croissance rapide, qui fournissent le suc cellulaire le plus riche en pectase. C'est donc en utilisant ces matériaux qu'on peut préparer le plus facilement le ferment pectique. Ainsi, avec la luzerne et le trèfle, la préparation de la pectase s'exécute de la manière suivante :

La plante, récoltée en pleine période de croissance, est broyée au mortier de fer, puis exprimée fortement pour en extraire le suc.

Celui-ci est aussitôt saturé de chloroforme, afin d'éviter toute altération due au développement de micro-organismes, puis abandonné à lui-même pendant douze à vingt-quatre heures, dans un flacon plein et à l'abri de la lumière. Il subit alors une coagulation spéciale et peut être aisément filtré, ce qu'on ne pouvait faire aussitôt après l'extraction. On additionne le liquide limpide de deux fois son volume d'alcool à 90°; on recueille le précipité blanc qui se dépose et on le délaye dans un peu d'eau. Après douze heures de macération, on jette la bouillie claire sur un filtre. Il s'écoule un liquide presque incolore qui est reçu dans 4 à 5 volumes d'alcool : la pectase se sépare de nouveau, on la recueille et on la dessèche dans le vide. On obtient de cette manière, pour 1 litre de suc filtré, de 5 à 8 grammes d'une substance blanche, non hygroscopique, très soluble dans l'eau et qui jouit à un très haut degré du pouvoir de déterminer la fermentation pectique. Ainsi, une solution de pectine à 1 0/0 se coagulait encore en quarante-huit heures par addition de 1/1000^e de son poids de pectase de la luzerne ou de 1/1600^e de pectase du trèfle.

En résumé, la pectase peut être regardée comme universellement répandue chez les plantes vertes. Elle est surtout abondante dans les feuilles, et c'est probablement de là qu'elle se répand dans les autres organes. La richesse de certaines feuilles en pectase nous a même permis de réaliser pour la première fois la préparation de ce ferment.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique du Muséum.)

**N° 9. — Sur la dissémination de l'acide borique;
par M. H. JAY.**

L'on est fort embarrassé lorsque l'on consulte les divers travaux relatifs à la recherche de l'acide borique dans les végétaux. En effet, les auteurs qui se sont succédé, constatent ou ne constatent pas la présence de cet élément, le trouvent ici et non pas là, de

telle sorte que l'on est tenté de croire, malgré les prévisions de M. Dieulafait, que la présence de l'acide borique dans un végétal n'est qu'un fait purement accidentel.

La raison de ces contradictions est simple. MM. Villiers et Fayolle (1) l'ont parfaitement entrevue en constatant que « dans l'essai au chalumeau, divers corps (potasse, soude, chaux, etc.), peuvent masquer la coloration verte qui correspond à l'acide borique » et nous ajouterons que cette coloration est d'autant plus masquée que la proportion de sels alcalins ou alcalino-terreux est plus considérable. Bidaut l'avait aussi remarqué en 1873, quand il conseillait de remplacer cet essai par un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage entraînant le fluorure de bore préalablement formé et brûlant dans un petit bunsen. Mais ces méthodes, de même que celle de MM. Villiers et Fayolle, qui ont pour but la volatilisation de l'acide borique, peuvent ne pas donner de résultat affirmatif, lorsqu'on opère directement sur les cendres des végétaux, ou bien parce que l'attaque par l'acide sulfurique en est insuffisante, ou bien parce que le fluorure de bore, décomposé par le peu d'eau qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le gaz d'éclairage ou de l'entraînement par l'hydrogène, laisse déposer l'acide borique sur les parois des tubes et ne colore plus ou que peu la flamme. Ce qui découle donc de ces observations, c'est, lorsqu'on veut constater la présence de petites quantités d'acide borique dans une matière quelconque, qu'il est nécessaire d'isoler cet élément et de réduire dans un rapport aussi minime que possible, son mélange avec les bases. On arrivera facilement à ce résultat avec la méthode que M. Dupasquier et nous avons publiée dernièrement (2). Une autre exigence doit être également satisfaite : la quantité de cendres sur laquelle on opérera sera d'autant plus grande que l'acide borique y sera plus rare. Alors le chalumeau ou tout autre procédé d'identification rendra des services et fixera avec certitude et exactitude l'observateur.

C'est évidemment pour n'avoir pas complètement utilisé ces remarques, que quelques auteurs n'ont pu constater l'existence de ce corps dans divers produits tirés des végétaux, notamment dans les vins, et ont, de la sorte, contribué à maintenir cette opinion erronée, que l'acide borique n'était qu'un élément anormal de la végétation et que sa présence dans un aliment devait presque toujours faire soupçonner une falsification.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 874.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 13, p. 877.

Les recherches que nous eûmes l'occasion d'effectuer sur un grand nombre de vins nous ayant montré l'acide borique dans tous les échantillons examinés, en opérant sur 40 centimètres cubes de liquide, sans qu'il soit possible de redouter, ni le cuivre, ni le phosphore, ni la baryte, nous résolûmes d'élucider aussi complètement que possible cette question intéressante.

Nos essais ont donc porté sur des plantes prises dans les groupes botaniques les plus répandus sur le sol et dans les eaux, dans les cultures les plus diverses et les contrées les plus éloignées les unes des autres. Dans toutes, nous avons non seulement constaté la présence de l'acide borique, mais nous avons également pu en déterminer la proportion, comme le montre le tableau suivant :

VINS FAITS AU LABORATOIRE.	CENDRES par litre.	ACIDE BORIQUE par litre.	ACIDE BORIQUE p. 100 de cendres.
1. Raisin noir des Pyrénées-Orientales (commune d'Estagel).....	gr 2,050	gr 0,022	1.07
2. Raisin noir des Pyrénées-Orientales (commune d'Aspre).....	2,900	0,014	0.48
3. Raisin noir des Pyrénées-Orientales (commune de la Salanque).....	2,300	0,012	0.52
4. Aramon (Hérault).....	2,275	0,0235	1.03
5. Raisin noir du Midi pris à Paris.....	2,770	0,0155	0.55
6. Cabernet-Sauvignon (Gironde).....	1,840	0,0175	0.95
7. Merlot (Gironde).....	1,875	0,021	1.13
8. Malbec (Gironde).....	2,195	0,018	0.82
9. Gamay (Indre-et-Loire).....	2,000	0,033	1.65
10. — (Saône-et-Loire).....	2,020	0,025	1.18
11. — (Yonne).....	1,785	0,0157	0.88
12. Gros noir du Cher (Indre-et-Loire).....	2,500	0,0139	0.55
13. Pinot (Indre-et-Loire).....	2,135	0,0175	0.81
14. Romorantin (Indre-et-Loire).....	1,910	0,009	0.47
15. Meslier (Indre-et-Loire).....	2,423	0,016	0.67
16. Vin de sucre préparé avec le marc pressé du raisin d'Estagel.....	1,165	0,006	0.54
17. Vin de sucre préparé avec le marc du Gamay (Indre-et-Loire).....	1,325	0,007	0.57

TABLEAU

PRODUITS ET VÉGÉTAUX DIVERS.	CENDRES p. 100 de matière.	ACIDE BORIQUE p. 100 de matière.	ACIDE BORIQUE p. 100 de cendres.
Marc séché à 100° du n° 1 et 16, après fabrication de vin de sucre.....	3.32	0.0096	0.29
Marc séché à 100° du n° 2, après fabrication de vin de sucre.....	6.14	0.0102	0.16
Marc séché à 100° du n° 4, naturel.....	4.58	0.0129	0.28
— — du n° 5, —	3.58	0.0122	0.34
— — du n° 6, —	3.43	0.0109	0.31
— — du n° 7, —	3.71	0.0129	0.34
— — du n° 8, —	4.00	0.0140	0.35
— — du n° 9, —	2.54	0.0062	0.21
— — du n° 11, —	6.06	0.0099	0.16
— — du n° 12, —	3.63	0.0100	0.27
— — du n° 14, —	6.22	0.0090	0.14
— — du n° 15, —	6.49	0.0108	0.16
Pellioles séchées à l'air, Alicante (Aude).....	»	0.0160	»
— — Petit-Bouschet (Aude).....	8.83	0.0180	0.20
— — Aramon (Aude).....	5.53	0.0160	0.28
— — Jacquez (Aude).....	5.78	0.0210	0.41
— — Cariguanne (Aude).....	10.62	0.0150	0.14
Pépins — Alicante (Aude).....	3.11	0.0085	0.27
— — Petit-Bouschet (Aude).....	2.27	0.0035	0.15
— — Aramon (Aude).....	2.63	0.0095	0.36
— — Jacquez (Aude).....	2.20	0.0064	0.29
— — Cariguanne (Aude).....	2.14	0.0035	0.25
Rafles — Alicante (Aude).....	6.21	0.0160	0.25
— — Petit-Bouschet (Aude).....	5.43	0.0160	0.29
— — Aramon (Aude).....	5.46	0.0133	0.24
— — Jacquez (Aude).....	3.73	0.0066	0.17
— — Cariguanne (Aude).....	6.50	0.0133	0.20
Feuilles de vigne séchées à l'air (plants bordelais noirs).....	9.20	0.0066	0.07
Feuilles de vigne séchées à l'air (plants blancs, Indre-et-Loire).....	16.60	0.0107	0.07
Raisin sec à boisson (Corinthe).....	2.14	0.0076	0.38
— — (Chesmé).....	2.78	0.0085	0.23
— — de table (Malaga).....	1.11	0.0054	0.48
Mirabelles, fruit entier frais.....	0.53	0.0027	0.50
— — noyau seul séché à 120°.....	1.25	0.0044	0.31
Pêches, fruit entier frais.....	0.36	0.0017	0.47
Reine-Claude, fruit frais sans noyaux.....	0.54	0.0016	0.20
— — noyau seul séché à 120°.....	0.77	0.0024	0.31
Quetsch, fruit frais sans noyaux.....	0.48	0.0013	0.27
— — noyau seul séché à 120°.....	0.92	0.0023	0.26
Abricots, noyau seul séché à 120°.....	1.02	0.0033	0.32
Amandes, cosse verte séchée à 100°.....	4.04	0.0195	0.48
Noix, brou séché à 100°.....	14.67	0.0097	0.66
— — coquille.....	0.94	0.0045	0.47
Marrons comestibles, pellicule brune séchée à 100°..	1.02	0.0062	0.60
— — matière amylacée séchée à 100°..	2.00	0.0059	0.29

PRODUITS ET VÉGÉTAUX DIVERS.	CENDRES p. 100 de matière.	ACIDE BORIQUE p. 100 de matière.	ACIDE ROBIQUE p. 100 de cendres.
Marrons d'Inde, cosse verte séchée à 100°.....	7.60	0.0144	0.18
— pellicule brune séchée à 100°.....	1.63	0.0094	0.57
— matière amylacée séchée à 100°.....	2.34	0.0036	0.16
Oranges d'Algérie, peaux séchées à 100°.....	1.78	0.0035	0.19
— chair et jus séchés à 100°.....	6.20	0.0059	0.14
Citrons d'Espagne, peaux séchées à 100°.....	4.66	0.0077	0.17
— chair et jus séchés à 100°.....	5.41	0.0011	0.20
Figues de Smyrne.....	2.77	0.0044	0.15
— de Majorque.....	1.90	0.0046	0.24
Dattes, chair.....	1.33	0.0037	0.37
— noyaux.....	0.89	0.0057	0.64
Fruit de la ronce, séché à 100°.....	»	0.0170	»
— de l'épine.....	2.29	0.0036	0.16
Petits pois, cosses fraîches.....	»	0.0006	»
— pois frais.....	»	0.0014	»
Tomates fraîches.....	0.52	0.0005	0.09
Cornichons, séchés à 100°.....	»	0.0101	»
Aubergines, séchées à 100°.....	7.24	0.0129	0.17
Pommes de terre, pellicules lavées et séchées à 100°.....	6.03	0.0052	0.08
Cresson, séché à 100°.....	15.18	0.0070	0.04
Carottes, racines séchées à 100°.....	10.35	0.0053	0.05
— fanes séchées à 100°.....	19.67	0.0147	0.07
Betterave, chair.....	0.87	0.0008	0.09
Oignons.....	0.56	0.0012	0.23
Champignons de couche.....	1.86	0.0005	0.02
Choux de Bruxelles, séchés à 100°.....	7.57	0.0063	0.08
Café vert (Brésil).....	4.20	0.0026	0.06
Chicorée torréfiée.....	5.38	0.0054	0.10
Farine de blé.....	0.36	traces	»
Son de blé.....	6.38	0.0023	0.03
Paille de blé.....	3.47	0.0008	0.02
Farine de seigle.....	1.00	0.0002	0.02
Orge, grains entiers.....	2.81	traces	»
Riz.....	0.34	0.0002	0.05
Houblon, séché à l'air.....	12.37	0.0154	0.12
Luzerne, séchée à 100°.....	7.32	0.0101	0.13
Feuilles de platane, séchées à 100°.....	8.68	0.0250	0.28
Écorce de liège (Gascogne).....	3.95	0.0026	0.06
Tabac à fumer (12 fr. 50 le kilogr.).....	20.60	0.0141	0.06
Sommités d'absinthe, séchées à 100°.....	8.62	0.0216	0.25
Glauclum flavum, plante entière séchée à 100°.....	15.97	0.0140	0.08
Chrysanthème, fleurs séchées à 100°.....	5.30	0.0115	0.21
Criste marine, fleurs fraîches.....	»	0.0033	»
— feuilles séchées à 100°.....	22.50	0.0190	0.08
— tiges séchées à 100°.....	19.00	0.0162	0.06
Fougère mâle, rhizome séché à 100°.....	8.83	0.0110	0.12
Ricin, graines décortiquées.....	2.16	0.0012	0.06
Varechs, fucus serratus séché à 100°.....	22.01	0.0575	0.26
— laminaria saccharina séchée à 100°.....	15.00	0.0609	0.16

Ces résultats ont donné lieu aux observations suivantes :

1° Les vins sont, de tous les liquides végétaux examinés, les plus riches en acide borique. La proportion de cette substance dans chacun d'eux est relativement variable, car elle oscille du simple au quadruple. Le minimum a été observé dans un raisin blanc de Romorantin (Indre-et-Loire) et dans un raisin noir de la Salanque (Pyrénées-Orientales). Le maximum s'est présenté dans un gamay d'Indre-et-Loire. La moyenne a été fournie par un aramon, un malbec, un merlot et un pinot.

Dans les cendres, les doses minima ont été de 4^{gr},70 au kilogramme de cendres dans le romorantin et de 4^{gr},80 dans un raisin noir de la commune d'Aspre (Pyrénées-Orientales). Le maximum, 16^{gr},50, a été donné par le gamay d'Indre-et-Loire. La moyenne, 8 à 12 grammes, s'est présentée dans un aramon, un merlot, un cabernet-sauvignon, un malbec, deux gamays et un pinot. Les variations sont donc du même ordre aussi bien dans les cendres considérées isolément que dans le vin pris en volume.

2° Les cendres, provenant des mares des raisins étudiés, renferment aussi une notable proportion d'acide borique, mais moindre que les cendres des vins. Cette proportion est également moins variable, car elle n'oscille plus que du simple au triple. Le minimum, 1^{gr},40 au kilogramme, a été donné par les cendres du marc de romorantin ; le maximum, 3^{gr},40 et 3^{gr},50, par le malbec et le merlot. Le gamay et le gros noir du Cher, tous deux d'Indre-et-Loire, ont fourni la moyenne, 2^{gr},40 et 2^{gr},70.

3° Parmi les constituants solides et séchés de la grappe, les pellicules, examinées comparativement avec les pépins et les rafles dans cinq cépages différents, provenant de la même commune, ont présenté une quantité d'acide borique supérieure à celle donnée par les rafles, tandis que celle trouvée dans les pépins a été notablement inférieure. Mais si l'on considère simplement les cendres de ces matières, les proportions sont sensiblement identiques et varient, dans les pellicules, de 1^{gr},40 à 4^{gr},10 au kilogramme de cendres ; dans les rafles, de 1^{gr},70 à 2^{gr},90, et dans les pépins, de 1^{gr},50 à 3^{gr},60.

4° Les cendres des fruits, soit de la chair, soit des noyaux, sont également riches en acide borique, la proportion de ce corps oscillant de 1^{gr},50 à 6^{gr},40 au kilogramme. Il en est de même des varechs, des feuilles de platane, des sommités d'absinthe, des fleurs de chrysanthème et des oignons comestibles, dont le quantum varie de 2^{gr},10 à 4^{gr},60.

5° Les plantes qui absorbent le moins d'acide borique sont les

graminées, blé, orge, riz, seigle, les champignons de couche et le cresson, la dose de cet élément n'ayant pas, dans les cendres, dépassé 0^{gr},500 au kilogramme.

Nous avons, en outre, rencontré l'acide borique en quantités très sensibles dans les cendres de houilles diverses, dans plusieurs échantillons de sels marins, gris et blancs, et, à l'état de traces, dans l'eau de Seine, ainsi que dans celle alimentant une partie de la ville de Paris (XII^e arrondissement).

Par contre, un échantillon de sel gemme, provenant des gisements de la Madeleine, près Nancy, n'a rien révélé.

Il était intéressant, étant donnée l'importance de ces résultats, de constater à nouveau ce qui se passait dans la nutrition des animaux, à défaut de celle de l'homme, et de voir si les différentes fonctions organiques utilisaient, au même titre que d'autres éléments minéraux rares, dans la formation du lait et du sang, par exemple, l'acide borique ingéré en même temps que les aliments. Nous avons donc passé en revue le lait chez la vache, le sang chez le bœuf et le mouton et l'urine chez les ruminants et le cheval. Or, dans aucun cas, le lait et le sang ne nous ont présenté trace d'acide borique, même en opérant sur 1 kilogramme de matière, tandis que les urines examinées en renfermaient 0^{gr},0086 par litre chez les ruminants et 0^{gr},0075 chez le cheval.

De l'ensemble de ces documents, il est donc certain :

1° Que l'acide borique est répandu sur la plus grande partie, sinon sur la totalité de la surface du globe ;

2° Que les végétaux absorbent, en quelque lieu qu'ils croissent, cultivés ou non, sur le sol ou dans les eaux, l'acide borique qu'ils rencontrent ;

3° Que l'acide borique, introduit à très petites doses dans l'estomac des animaux, comme cela se produit quotidiennement, n'est en aucune façon assimilé et est rejeté avec les déjections.

N° 10. — Dosage colorimétrique du plomb ; par M. Maurice LUCAS.

Les procédés ordinaires de dosage du plomb ne s'appliquant qu'avec difficulté aux très faibles proportions, on peut avec avantage employer une méthode colorimétrique analogue à celles déjà en usage pour divers métaux, avec cette différence que le plomb, n'ayant de réactions colorées que des réactions insolubles, il est nécessaire de les utiliser en profitant du temps qui précède le

rassemblement du précipité : le sulfure seul offre un temps suffisant.

Propriétés du sulfure de plomb. — Suivant les conditions dans lesquelles il est formé, il peut rester jusqu'à trois jours sous forme d'émulsion, faisant même croire à une solubilité passagère, s'il n'était séparé totalement par filtration à l'état de précipité extrêmement fin. La vitesse de rassemblement est plus grande en présence des sels, plus grande encore en présence des alcalis : elle croît avec la quantité de sel ou d'alcali et avec la concentration de la solution plombique. Ce rassemblement est continu et, dans les liqueurs très étendues, les colorations sont déjà légèrement modifiées après un quart d'heure.

A ces conditions différentes de formation du sulfure correspondent des teintes de nuances et d'intensités différentes qui obligent à opérer dans des conditions identiques ; dans les alcalis le sulfure présente une teinte brune, plus grise en présence des sels neutres, plus grise encore en présence de carbonates ou de bicarbonates ; l'intensité de la coloration augmente avec la proportion de ces corps.

L'addition de sels ou d'alcalis n'aura donc pour effet que de forcer la coloration des solutions étendues et devra être évitée autant que possible dans les solutions concentrées.

A la suite d'essais comparatifs, il a été reconnu avantageux d'opérer en liqueur légèrement alcaline, prévenant ainsi toute oxydation du sulfure, possible même en liqueur neutre.

Le sulfure a été choisi également en raison de sa sensibilité, qui permet de déceler un centième de milligramme (0^{er},00001) de plomb, sensibilité six fois plus grande environ que par le chromate et vingt fois plus que par l'iodure. Les essais microchimiques seuls ont une sensibilité qualitative plus grande.

Pour être observées commodément, les solutions de plomb doivent osciller entre un et vingt milligrammes par litre.

Emploi de la méthode. — La méthode peut s'employer toutes les fois que le plomb est en faible proportion, par exemple dans les cuivre, bronze, laiton, papier d'étain, eau ayant séjourné dans les conduites, etc., où il ne se trouve guère que comme impureté et à condition de le séparer auparavant des métaux précipitant par les sulfures.

Je donnerai comme exemple l'analyse du bronze :

La solution azotique de 1 gramme de métal, débarrassée par filtration de l'étain et de l'antimoine, est additionnée de 1 centi-

mètre cube d'acide sulfurique, évaporée jusqu'à un volume de 7 à 8 centimètres cubes, reprise par l'eau et mise à l'électrolyse dans un appareil de Riche sous un courant de 2 volts et 0,3 ampère maintenu à peu près constant pendant douze heures; le liquide est alors siphonné et on y vérifie l'absence du cuivre qui correspond toujours à celle du plomb.

Le cuivre, déposé au pôle négatif et le plomb au pôle positif, sont lavés sans interrompre le courant, séchés rapidement et pesés; en multipliant le poids de l'oxyde de plomb par 0,865, on obtient une teneur approximative du plomb qui règlera la dilution du dosage; si cette teneur est supérieure à 5 milligrammes, il y a avantage à opérer la pesée à l'état de sulfate, sans filtration.

Les solutions suivantes ont été préparées à l'avance :

1° Azotate de plomb neutre	contenant	1 ^{gr} de plomb par litre.
2° Soude caustique	—	300 —
3° Azotate de sodium	—	640 —

Ces deux dernières solutions sont équimoléculaires.

Redissoudre alors le bioxyde par 1 centimètre cube d'acide nitrique nitreux obtenu par électrolyse de l'acide azotique, laver le creuset avec un peu d'eau bouillante, neutraliser par la soude mesurée dans une burette de Mohr, amener le volume de l'essai à autant de fois 50 centimètres cubes qu'on a pesé de milligrammes de plomb, ajouter 5 gouttes de sulfure d'ammonium, mélanger.

Des volumes choisis de liqueurs types sont additionnés d'azotate de sodium en volume égal à celui de la soude versée précédemment et amenés au volume de la liqueur à essayer (les deux solutions, solution type et solution d'essai, ont donc même proportion d'azotate de sodium).

Ajouter 5 gouttes de sulfure d'ammonium, mélanger. La comparaison des couleurs se fait à volume constant et dans des verres de dimensions égales; les teintes doivent être identiques.

Dans les solutions très étendues, il est préférable de diviser la liqueur en deux parties et d'opérer le dosage sur la première: on établit ensuite une échelle de types variant de un ou plusieurs vingtièmes autour de la teneur observée, et on les traite par le sulfure d'ammonium, en même temps que la seconde partie du type: on élimine ainsi les transformations dues au temps.

Précision des dosages. — La précision de la méthode, entre 0^{gr},0001 et 0^{gr},004 est de 10 0/0 environ, comme l'indiquent les

chiffres ci-après, obtenus sur des solutions titrées d'azotate de plomb.

Prise d'essai.	Dosage colorimétrique.
0,0031	0,003
0,0012	0,0011
0,0012	0,0011
0,0023	0,0025

Les résultats concordent avec une précision suffisante; trois dosages opérés sur un même morceau de métal ont donné :

1.....	^{sr} 0,0019
2.....	0,0020
3.....	0,0020

De même, sur un cuivre, on a trouvé dans quatre essais quatre colorations identiques correspondant à 0^{sr},0002.

Souvent le dosage à l'état de sulfate, même en opérant sur 10 grammes de matière, eût été très délicat; la méthode colorimétrique, dans ce cas, permettait d'effectuer l'analyse entière du métal sur un même échantillon, ainsi qu'un dosage plus précis du plomb, comme le montrent les résultats suivants :

Dosage colorimétrique du plomb, sur 1 gramme.....	{ 0.028 % 0.028
Dosage à l'état de sulfate, sur 10 grammes..	{ SO ⁴ Pb..... 0.032 Pb %..... 0.021

N° 11. — Nouvelles recherches sur la valeur agricole du phosphate rétrogradé; par M. Jules JOFFRE.

Je me suis occupé, depuis un certain nombre d'années, de l'étude de la valeur agricole du phosphate rétrogradé. On appelle ainsi cette portion des phosphates des engrais, qui, après avoir été rendue soluble dans l'eau par l'action de l'acide sulfurique est redevenue insoluble au bout d'un certain temps. De là sa dénomination de phosphate *rétrogradé*, c'est-à-dire qui est retourné en arrière, qui est retourné à son ancien état d'insolubilité.

La valeur agricole de cette substance a été et est encore diversement appréciée par les agriculteurs. Les uns lui attribuent un pouvoir fertilisant égal à celui du phosphate soluble dans l'eau, tandis que les autres la considèrent comme presque sans valeur.

On avait cru d'abord que cette substance était constituée par du phosphate bicalcique. Mais, comme l'a démontré M. Millot, elle est en réalité constituée par du phosphate de peroxyde de fer.

J'ai pu constater, par un grand nombre d'analyses faites sur les produits les plus divers, que cette dernière opinion était parfaitement exacte. Si quelques superphosphates contiennent du phosphate bicalcique, c'est une exception. Le phosphate rétrogradé est bien réellement du phosphate de fer.

Ce phosphate de fer a la propriété de se dissoudre dans le citrate d'ammoniaque, ce qui permet de le séparer du phosphate tricalcique.

En 1880 et en 1886, j'ai publié des travaux sur la valeur fertilisante que pouvait avoir ce phosphate rétrogradé. De mes expériences de laboratoire et des essais agricoles qui les ont suivies, j'ai conclu que rien ne pouvait faire supposer que le phosphate rétrogradé (phosphate de fer) ait une valeur agricole supérieure au phosphate insoluble proprement dit (phosphate tricalcique). Ces essais ont fait ressortir, en outre, la supériorité considérable de l'acide phosphorique engagé dans les combinaisons solubles dans l'eau, du moins dans la presque généralité des terres.

Au premier abord cette question semble être d'un intérêt minime, si on admet, ce qui est souvent exact, que le phosphate rétrogradé ne forme qu'une partie des phosphates des engrais. Mais si on considère que les superphosphates et les engrais en général sont consommés en quantité considérable et qu'un grand nombre d'agriculteurs ont intérêt à savoir quelle peut être l'influence du phosphate rétrogradé sur leurs cultures on trouve au contraire que c'est une question très digne d'attention.

Dans mes précédents travaux j'avais dû me borner à constater que l'on ne pouvait donner au phosphate rétrogradé une valeur agricole supérieure à celle du phosphate tricalcique. Cette conclusion était suffisante pour éclairer les cultivateurs et leur faire comprendre qu'ils ne devaient attacher qu'une importance très secondaire à la présence du phosphate rétrogradé dans les engrais. Mais, il restait à rechercher si la valeur du phosphate rétrogradé n'était pas inférieure à celle du phosphate tricalcique.

Mes premières recherches n'avaient pu trancher cette dernière question par suite des circonstances suivantes :

Pour l'exécution des essais agricoles qui ont été exécutés de 1882 à 1884 par moi et divers agronomes, j'ai préparé des séries d'échantillons de matières fertilisantes. Ces échantillons différaient entre eux en ce que l'un contenait du phosphate soluble dans l'eau, l'autre du phosphate rétrogradé, et le dernier ne contenait que du phosphate insoluble proprement dit. Mais chaque échantillon contenait en quantités égales les autres matières fertilisantes.

Pour former les échantillons contenant du phosphate rétrogradé, j'avais préparé ce phosphate en me préoccupant avant tout de n'employer aucun réactif qui puisse faire naître l'idée qu'une transformation ait pu être causée par son action. Je me suis donc borné à prendre un superphosphate contenant une quantité notable de phosphate rétrogradé et à l'épuiser par l'eau, par des lavages prolongés. De la sorte, j'ai obtenu un résidu contenant une forte proportion de phosphate rétrogradé, mais contenant aussi du phosphate tricalcique parce que les superphosphates en contiennent toujours un peu. Il y avait, en outre, une certaine quantité de plâtre que le lavage n'avait pas enlevé.

Pour que tout soit égal dans chaque parcelle, j'ai dû égaliser les quantités de phosphate tricalcique et de sulfate de chaux en ajoutant du phosphate des nodules et du plâtre.

Il y avait, de la sorte, dans chacun des trois échantillons mis en expérience du phosphate tricalcique qui faisait sentir son action. Le phosphate rétrogradé n'était pas seul, il était accompagné de phosphate tricalcique. C'est ce qui fait que j'ai dû me borner à conclure que le phosphate rétrogradé n'avait pas plus de valeur agricole que le phosphate insoluble proprement dit (tricalcique) puisque les récoltes obtenues avec les deux derniers échantillons, tout en étant très inférieures à celles que donne le phosphate soluble, étaient sensiblement égales.

Dans ces derniers temps, j'ai fait de nouvelles expériences, pour comparer la valeur agricole des phosphates, et je crois pouvoir conclure de ces essais que le phosphate rétrogradé est inférieur au phosphate tricalcique comme puissance fertilisante.

J'ai fait des essais de végétation avec la moutarde blanche, en suivant la manière d'opérer de M. Pagnoul et en employant du sable pur additionné d'un quart de terre de bruyère.

Comme source de phosphate soluble, j'ai employé du superphosphate ; comme phosphate tricalcique, j'ai pris des os calcinés, et comme phosphate rétrogradé, du superphosphate épuisé, contenant aussi peu que possible de phosphate tricalcique.

Voici le résultat des essais faits pendant deux années consécutives (1893-1894) en représentant par 100 la récolte obtenue sans engrais ; on a ainsi pour la moyenne des deux essais :

Sans engrais.....	100
Avec phosphate rétrogradé.....	167
Avec phosphate tricalcique.....	280
Avec phosphate soluble dans l'eau.....	360

La valeur agricole du phosphate rétrogradé (phosphate de fer) est donc moindre que celle du phosphate tricalcique.

En effet, quoique le phosphate rétrogradé ne fût pas tout à fait pur et qu'il fût accompagné de phosphate tricalcique, comme il y avait moins de ce dernier phosphate que dans l'essai fait avec la cendre d'os, le résultat a été moindre, ce qui semble prouver que le phosphate rétrogradé a fort peu de valeur fertilisante par lui-même.

Mes précédentes recherches avaient déjà démontré que le phosphate rétrogradé n'avait pas plus de valeur fertilisante que le phosphate insoluble proprement dit et était tout à fait inférieur au phosphate soluble dans l'eau (réserve faite toutefois pour les terrains spéciaux des landes de la Bretagne). Mes nouvelles expériences précisent davantage et font voir que le phosphate rétrogradé n'a même pas la valeur agricole du phosphate tricalcique, du moins, dans le genre de terre sur lequel j'ai opéré. Elles confirment, en outre, de nouveau, l'avantage considérable de la solubilité dans l'eau.

Dans ces derniers temps, divers travaux sont venus corroborer les résultats de mes recherches et confirmer l'opinion que je soutiens depuis longtemps sur le peu de valeur de l'acide phosphorique rétrogradé.

M. J. Stoklasa, qui a essayé l'action des phosphates de fer sur la croissance des betteraves, a constaté que cette action était des plus faibles (1).

D'un autre côté, M. Joulie, dans ses remarquables études sur la composition et les exigences des céréales, rend compte d'un essai fait sur du sarrasin, dans lequel cette plante, cultivée avec du phosphate de fer, a donné, en grain, un résultat bien inférieur à celui obtenu en employant d'autres phosphates, et notamment du phosphate tricalcique (2).

D'ailleurs, si on examine avec soin les adjudications des syndicats agricoles, on remarque qu'un grand nombre d'entre eux mettent, depuis quelques années, en adjudication des superphosphates dont la garantie doit être exprimée en acide phosphorique soluble dans l'eau. Cela dénote parmi les agriculteurs un mouvement en faveur de la supériorité de l'acide phosphorique soluble dans l'eau sur celui qui n'est soluble que dans le citrate. Et, par

(1) *Annales agronomiques*, t. 24, n° 1, janvier 1895.

(2) *Moniteur scientifique*, 636^e livraison, décembre 1894.

suite, cela prouve le peu de confiance qu'ils ont dans l'utilité du phosphate rétrogradé.

Il y a donc lieu d'espérer qu'on abandonnera de plus en plus le dosage par le citrate, car il est vraiment irrationnel de réunir dans un même dosage d'acide phosphorique celui qui est à l'état soluble dans l'eau et qui a une grande valeur fertilisante et celui qui est à l'état de phosphate de fer et qui n'a qu'une valeur agricole très faible, puisqu'il n'a même pas celle du phosphate insoluble proprement dit.

Il y aura ainsi plus de précision dans les transactions commerciales, et les agriculteurs, connaissant mieux la composition des engrais qu'ils achètent, pourront en régler plus judicieusement l'emploi.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Etude sur les chaleurs latentes de vaporisation des acétones de la série grasse, de l'octane, du décane et de deux éthers de l'acide carbonique; W. LOUGUININE (*C. R.*, t. 121, p. 558). — Ce travail fait suite à ceux publiés dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 11, p. 1092 et 1143).

La formule $\frac{MS}{T}$ de la liste suivante est celle de Trouton (*Bull.*, t. 11, p. 1143), dans laquelle M est le poids moléculaire; S, la chaleur latente de vaporisation; T, la température absolue d'ébullition.

ACÉTONES.

Acétone dipropylique.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{mm}$: 143°, 90.

La moyenne des trois expériences faites avec cette substance est égale à 75^{cal}, 94.

L'expérience extrême en diffère de 0,33 0/0; $\frac{MS}{T} = 20,76$.

Acétone méthylbutyrique.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{mm}$: 127°, 61.

La moyenne des cinq expériences faites avec cette substance est égale à 82^{cal}, 91.

L'expérience extrême en diffère de 0,41 0/0; $\frac{MS}{T} = 20,70$.

Acétone diéthylique.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $402^{\circ}, 46$.

La moyenne des cinq expériences faites avec cette substance est égale à $90^{\text{cal}}, 54$.

L'expérience extrême en diffère de $0,29\ 0/0$; $\frac{MS}{T} = 20,74$.

Acétone méthylisopropylique.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $94^{\circ}, 04$.

La moyenne des trois expériences faites avec cette substance est égale à $88^{\text{cal}}, 67$.

L'expérience extrême en diffère de $0,18\ 0/0$; $\frac{MS}{T} = 20,78$.

Acétone méthyléthylque.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $79^{\circ}, 54$.

La moyenne des trois expériences faites avec cette substance est égale à $103^{\text{cal}}, 44$.

L'expérience extrême en diffère de $0,22\ 0/0$; $\frac{MS}{T} = 21,13$.

La valeur moyenne de la constante pour les cinq acétones étudiées est égale à $20,82$ et diffère d'un peu moins de $1,5$ du nombre extrême.

HYDROCARBURES SATURÉS DE LA SÉRIE GRASSE.

Décane.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $159^{\circ}, 45$.

La moyenne des cinq expériences faites avec cette substance est égale à $60^{\text{cal}}, 83$.

L'expérience extrême en diffère de $0,44\ 0/0$; $\frac{MS}{T} = 19,98$.

Octane normal.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $124^{\circ}, 9$.

La moyenne des cinq expériences faites avec cette substance est égale à $70^{\text{cal}}, 92$.

L'expérience extrême en diffère de $0,34\ 0/0$; $\frac{MS}{T} = 20,32$.

La moyenne du nombre trouvé pour les deux hydrocarbures est égale à $20,15$ et diffère de chacun d'eux de $0,84\ 0/0$.

ÉTHERS DE L'ACIDE CARBONIQUE.

Éther diéthylique.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $126^{\circ}, 28$.

La moyenne des quatre expériences faites avec cette substance est égale à $72^{\text{cal}}, 85$.

L'expérience extrême en diffère de $0,16\ 0/0$; $\frac{MS}{T} = 21,23$.

Éther diméthylque.

Point d'ébullition pour $H_0 = 760^{\text{mm}}$: $90^{\circ}, 80$.

La moyenne des quatre expériences faites avec cette substance est égale à $87^{\circ}, 87$.

L'expérience extrême en diffère de $0,09$ 0/0; $\frac{MS}{T} = 21,76$.

La valeur moyenne des nombres trouvés pour les deux éthers égale $21,65$ et diffère de chacun d'eux de $0,55$ 0/0.

De ces déterminations ainsi que de celles déjà exécutées dans d'autres séries, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Pour chacun des groupes qui ont été étudiés, la valeur de $\frac{MS}{T}$ est à peu près constante;

2° Elle varie d'une manière notable ($26,5$ à $19,8$) pour les divers groupes de substances.

Ostwald, en étudiant les résultats des expériences de Schiff, a indiqué que l'expression $\frac{MS}{T}$ donne le moyen d'obtenir par le calcul les chaleurs latentes de vaporisation avec une approximation d'à peu près 15 0/0.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ ne variant que très peu pour les substances comprenant un groupe de corps isomères et homologues, on peut très facilement obtenir des chaleurs latentes de vaporisation avec une précision beaucoup plus grande (de 1 à 5 près); il suffit pour cela de déterminer expérimentalement la chaleur latente de vaporisation d'une des substances appartenant à un groupe de la chimie organique et de calculer la valeur de $\frac{MS}{T}$ qui en découle, ce qui permet de déterminer la chaleur de vaporisation de chacune des substances qui font partie de ce groupe.

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 DÉCEMBRE 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. LECOQ, élève à l'Institut chimique de Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. SEIGNEURET (Louis), 67, rue Sellier, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. CORNET (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. H. von PECHMANN, professeur de chimie organique à l'Université de Tubingen, présenté par MM. A. et CH. COMBES.

M. BERGÉ (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles, 112, rue de la Poste, à Bruxelles, présenté par MM. DE WILDE et CH. COMBES.

M. BIARNÈS, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse, présenté par MM. CHASSEVANT et MOUREU.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. CH. MARIE, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie industrielle, 43, rue du Temple, présenté par MM. CH. FRIEDEL et CH. COMBES.

M. BRIZARD, agrégé préparateur à l'École normale supérieure, présenté par MM. JOLY et LEIDÉ.

M. LAUTH demande l'ouverture du pli cacheté n° 45, déposé le 24 juin 1894. Après lecture donnée par M. le Président. M. Lauth développe quelques points du pli cacheté ; il décrit les propriétés

des dérivés nitrés et amidés de l'oxalamidothiophénol, qu'il a récemment préparés. Il a obtenu deux diamines isomériques qui sont des matières colorantes jaunes et qui, par diazotation et copulation avec les amines et les phénols, fournissent une belle série de couleurs teignant directement le coton.

M. BÉCHAMP termine sa communication sur les altérations du lait. Il rappelle qu'il est généralement admis que le lait n'est composé que de lactose, de caséine, de sels minéraux, de beurre émulsionné et d'eau.

Après avoir montré que si le lait avait cette constitution physique et cette composition, il serait vraiment inaltérable, naturellement, ainsi que les auteurs l'admettent, soit à l'abri des *germes* de l'air, soit par la coction, il expose les recherches qui l'ont conduit à des conclusions toutes différentes.

Le lait ne contient pas la caséine, mais des caséinates alcalins, des lactalbuminates et de la galactozimase solubles. En fait de sels minéraux le lait ne contient que du chlorure de sodium ou de potassium ; les phosphates y existent soit combinés à une matière organique spéciale dans ce que M. Béchamp appelle *phosphates organiques*, soit combinés aux caséinates et lactalbuminates, et tout cela en dissolution parfaite dans la partie liquide du lait. Indépendamment du sucre de lait il y existe la *matière extractive*, laquelle réduit aussi le réactif cupropotassique ; enfin il faut noter les acétates, l'alcool et l'urée. Tout cet ensemble est, avec les combinaisons albuminoïdes, une dissolution si parfaite, qu'on y peut ajouter beaucoup d'alcool sans en rien précipiter.

C'est en vertu de la propriété de la partie liquide du lait de supporter 3 fois son volume d'alcool à 50°, que M. Béchamp a pu isoler les globules laiteux et les obtenir secs, pour démontrer qu'ils sont des vésicules adipeuses, contenant avec le beurre, une albumine soluble et des microzymas propres. Quant à la membrane de ces vésicules, elle n'est pas formée de caséine, mais d'une substance *épidermoïde*.

Les deux éléments anatomiques du lait sont donc :

Les globules laiteux, vésicules adipeuses.

Les microzymas laiteux.

Et, dit-il, la preuve que la méthode d'analyse est bonne, c'est qu'elle lui a permis de démontrer que le lait de femme et le lait d'ânesse ne sont pas des laits à caséine ; que la galactozimase de

femme est différente de celle de vache; et enfin que les globules laiteux de femme et d'ânesse sont différents de ceux de vache.

Après ces démonstrations M. Béchamp étudie ce que deviennent les albuminoïdes du lait dans les coagulations sans aigrissement et prouve facilement que l'altération du lait par la chaleur est à la fois celle des globules laiteux, des microzymas, de la galactozymase, de la lactalbumine et des réactions réciproques de ces substances sur les caséinates, de façon qu'on ne peut plus en isoler la caséine. En d'autres termes, la méthode d'analyse prouve que le lait est altéré dans toutes ses parties; les globules laiteux se détruisent même : au bout d'un certain temps, on trouve le beurre mêlé des débris des enveloppes.

M. MAUMENÉ communique la critique publiée par feu de Marignac en 1865 de la loi des actions de contact, découverte en 1864¹. N'ayant pas eu connaissance de cette critique avant septembre 1894, M. Maumené n'a pu répondre plus tôt.

Il est difficile de comprendre une méprise aussi grande que celle du chimiste genevois : de Marignac compare l'action de contact essentiellement *chimique* à l'action purement *physique* du caoutchouc et du fer, qu'il accuse Maumené de conduire par ses vues à une pénétration d'égale profondeur. La confusion est assez évidente pour dispenser de tout commentaire spécial.

M. Maumené donnait par sa seconde loi, le complément et la confirmation de la première. Il offre chaque jour de telles preuves d'une impossibilité vraiment absolue d'expliquer les actions chimiques *entières* sans ces deux lois, qu'il exprime la joie la plus vive de voir bon nombre de chimistes adopter enfin ses vues.

M. MAUMENÉ examine ensuite les deux contradictions opposées à ses expériences.

La première, celle de M. Berthelot, qui a nié le plus grand dégagement de chaleur produit avec l'eau par l'acide sulfurique *une heure* après son chauffage à 320°, comparé à celui du même acide *trois mois* après ce chauffage.

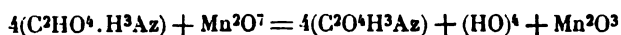
L'erreur de M. Berthelot est complète. Tous les laboratoires ont aujourd'hui le calorimètre; M. Maumené en appelle de M. Berthelot à tous les chimistes.

La seconde, celle de M. A. Combes (produite avec l'approbation de Wurtz), est relative à l'action de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acide permanganique ($\text{Mn}^{\text{VO}}\text{KO} + \text{SO}^{\text{S}}$). Si le mélange n'est pas

(1) *Archives de la Bibliothèque universelle*. Genève, t. 22, p. 76.

fait à poids égaux, s'il tient un excès d'oxalate, une double décomposition de cet excès avec le bicarbonate d' H^3Az produit, fait naître une petite proportion de bicarbonate d' H^3Az , plus volatil, qui se condense en magnifiques cristaux dans le petit ballon établi sur le grand vase où l'action a lieu.

M. Combes a trouvé ce bicarbonate et s'est hâté de conclure : « Il ne s'est produit dans la réaction que de l'acide carbonique et de l'ammoniaque ». C'était une bien grosse erreur, car elle repose sur l'équation



et la quantité d'oxalate est près de deux fois et demie celle dont M. Maumené faisait usage.

Il fallait étudier le liquide : M. Combes y aurait trouvé l' H^3Az .

M. MAUMENÉ fait le rapprochement qui se présente entre la grande généralité de l'existence du manganèse qu'il a signalée en 1884 et celle de l'acide borique.

Et de même que l'acide ne se rencontre ni dans le lait, ni dans le sang, de même le manganèse est éliminé de toute l'économie par l'excrément demi-solide.

La médecine ne peut trouver dans le manganèse un succédané du fer.

M. GRIMBERT a étudié l'action du pneumobacille de Friedländer sur les hydrates de carbone.

P. Frankland qui s'était occupé de cette question en 1891, était arrivé à cette conclusion que le pneumobacille de Friedländer, qui fait fermenter un grand nombre de sucres, est sans action sur la glycérine et sur la dulcite.

Le pneumobacille que M. Grimberty a eu entre les mains, et qui provenait de l'Institut Pasteur, attaque au contraire ces deux substances avec énergie ; de plus il donne des produits *variables avec la nature du sucre consommé*. Ces produits sont : l'alcool éthylique, l'acide acétique, l'acide lactique gauche et l'acide succinique.

Mais tandis que le glucose, le galactose, l'arabinose, la mannite et la glycérine donnent de l'acide lactique gauche à l'exclusion de l'acide succinique, le saccharose, le lactose et le maltose donnent à la fois de l'acide succinique et de l'acide lactique, et la dextrine, les pommes de terre et la dulcite ne fournissent que de l'acide succinique sans traces d'acide lactique.

L'acide acétique se rencontre dans toutes les fermentations à l'état pur.

L'alcool éthylique, moins abondant que les autres corps formés, peut faire défaut comme dans les fermentations d'arabinose ou de pommes de terre.

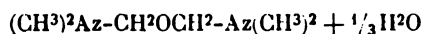
M. Grimbert insiste particulièrement sur ce fait que la mannite fournit de l'acide lactique gauche, tandis que son isomère, la dulcité, donne dans les mêmes circonstances de l'acide succinique.

Ces résultats amènent à cette conclusion, qu'il existe au moins deux pneumobacilles de Friedländer morphologiquement semblables, mais différant entre eux par leurs actions fermentatives. Chaque fois donc que l'on rencontrera une bactérie présentant tous les caractères du pneumobacille de Friedländer, il faudra l'ensemencer dans un milieu à base de glycérine et de dulcité, pour l'identifier, soit avec l'organisme de Frankland, soit avec celui qu'a étudié M. Grimbert.

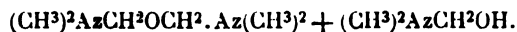
M. DELÉPINE a tenté de séparer les méthylamines par une nouvelle méthode, fondée sur la différence des points d'ébullition, des combinaisons des mono- et diméthylamine (166° et $67^{\circ},5$) avec l'aldéhyde formique et celui de la triméthylamine, qui ne contracte pas de combinaison avec l'aldéhyde formique. Les amines sont ensuite régénérées de leurs combinaisons méthyléniques par l'acide picrique ou mieux l'alcool et l'acide chlorhydrique.

Il donne ensuite quelques nouveaux points de fusion et signale des différences caractéristiques entre les trois amines.

Il propose pour le composé bouillant à $67^{\circ},5$ la formule



ou



La Bibliothèque a reçu de M. le Dr Léon Chapoy, professeur à l'École de médecine de Besançon, un opuscule de 56 pages intitulé : *L'invention des allumettes chimiques et son origine française*. L'auteur revendique, pour un Français, M. Charles Sauria, avec preuves à l'appui, l'invention des allumettes chimiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 12. — Sur le nouveau mode de représentation des courbes de solubilité des sels, proposé par M. Etard; par M. E. LENOBLE.

M. Etard a montré qu'en changeant l'expression de la solubilité des sels, les courbes de solubilité habituellement employées se trouvaient remplacées par des lignes droites ou par une série de lignes droites.

M. Etard explique ainsi qu'il suit le changement opéré :

Si $y = a + bx$ est l'équation d'une droite de solubilité obtenue en notation Etard, c'est-à-dire en posant

$$(1) \quad y = \frac{100p}{p + \pi},$$

p étant le poids du sel anhydre, π le poids de l'eau, y la solubilité et x la température; en remplaçant la notation Etard par celle de Gay-Lussac, c'est-à-dire en posant

$$(2) \quad Y = \frac{100p}{\pi}$$

on obtient

$$Y = \frac{100(n + bx)}{100 - bx - a}$$

qui représente l'équation d'une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes des x et des Y . Les anciennes courbes de solubilité sont donc des branches d'hyperboles équilatères.

La réciproque est vraie : c'est-à-dire que si, dans une équation d'hyperbole équilatère de la forme

$$BxY + DY + Ex + F = 0$$

on change Y en y , la relation liant les deux variables étant

$$MyY + Ny + OY + P = 0,$$

on obtient une droite, quand on a

$$\frac{B}{E} = \frac{M}{N}.$$

Or, cette condition est réalisée, dans les transformations précédentes, puisque les équations ordonnées par rapport à Y sont

$$bYx + (a - 100)Y + 100bx + 100a = 0,$$

$$Yy - 100Y + 100y = 0,$$

et qu'on a identiquement

$$\frac{b}{100b} = \frac{1}{100}.$$

Mais la réciproque cesse d'être vraie quand la courbe primitive n'est pas une hyperbole équilatère.

Dans ce dernier cas, la transformation donne une courbe compliquée d'un degré supérieur au second.

Cela étant, je me suis proposé de déterminer la nature des anciennes courbes de solubilité.

Dans son mémoire de 1819 (*Ann. Chim. Phys*), Gay-Lussac donne un grand nombre de courbes ; pour l'étude, j'ai choisi celle du chlorate de potasse comme étant la plus accentuée.

Entre 10° et 100°, les points relevés ont été les suivants :

x.	Y.
10	5
23	8
51	20
73	34
99	56

A l'aide de ces données et de l'équation générale du second degré, j'ai pu calculer l'équation de la courbe qui est celle d'une hyperbole ; la voici :

$$(3) Y^2 - 1,18483xY + 0,8832x^2 - 111,467Y + 5,790425x + 445,3524 = 0$$

Cette équation convient bien pour toutes les valeurs de Y comprises entre $x=10$ et $x=100$; mais, en deçà et au delà, il existe une légère différence entre la courbe calculée et la courbe de Gay-Lussac, ce qui indique que cette dernière est, dans sa totalité, d'un degré supérieur au second.

Ne considérons donc que la portion de courbe comprise entre $x=10$ et $x=100$; nous pouvons admettre qu'elle appartient à l'hyperbole dont nous avons calculé l'équation. Changeons dans

cette équation Y en y (suivant le procédé de M. Etard qui fournit des lignes droites) ; nous obtenons l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & y^2(10,000 - 100Bx + Cx^2 - 100D + Ex + F) \\ & + y(10,000Bx - 200Cx^2 + 10,000D - 200Ex - 200F) \\ & + 10,000Cx^2 + 10,000Ex + 10,000F = 0, \end{aligned}$$

dans laquelle B, C, D, E et F sont les constantes de l'équation (3).

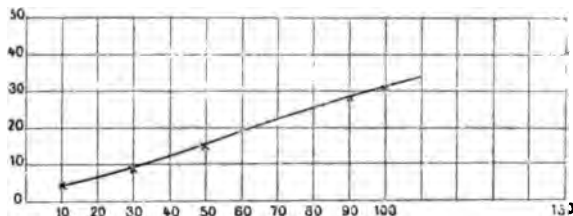


Fig. 1 — Courbe des observations de Gay-Lussac transformées en notation Etard pour le ClO^2K .

Cette équation est du quatrième degré. Nous en avons calculé un certain nombre de points qui nous ont permis de tracer la courbe (fig. 1).

Voici quels sont ces points :

x .	y .
10	4,7
30	9,2
50	15,6
90	28,4
100	31
150	40,6

En portant sur la même feuille les points obtenus par M. Etard (*Ann. Chim. Phys.*, t. 2, p. 528), on constate qu'ils se groupent

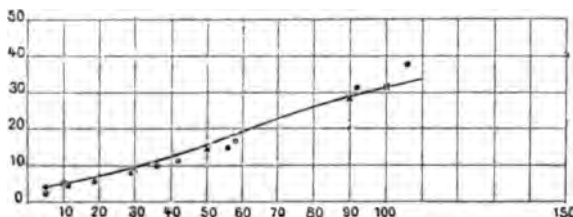


Fig. 2. — Courbe des observations de Gay-Lussac et observations d'Etard pour le ClO^2K .

parfaitement autour de la courbe, se plaçant tantôt au-dessous, tantôt au-dessus (fig. 2) ; la conformité des résultats est donc par-

faite et on peut conclure, me semble-t-il, que l'ensemble des observations faites par M. Etard conduit à la représentation des phénomènes de solubilité, non par des lignes droites, mais par des courbes de degré élevé et à courbures peu prononcées.

C'est d'ailleurs ce qui ressort nettement de l'examen des résultats obtenus, pour le chlorate de potasse, par M. Etard lui-même. Nous avons porté ces résultats sur la figure 3.

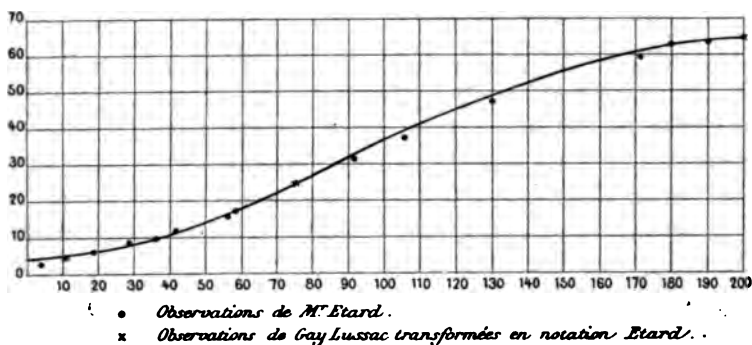


Fig. 3. — Courbe des observations de M. Etard pour le ClO_3K .

Entre 58° et 92°, il existe une lacune que nous pouvons combler, très approximativement, en transformant, en notation Etard, le résultat obtenu par Gay-Lussac à 74°, 89. Le calcul donne 26°, 1, mais si on tient compte de la différence qui existe entre les observations de Gay-Lussac et celles de M. Etard, comme le montre le tableau ci-dessous :

TEMPÉRATURES.	Résultats Gay-Lussac transformés en notation Etard.	Résultats de M. Etard.
0°.....	3.2	2.4
13°, 3	5.3	5.1
15°, 4	5.7	5.5
21°, 1	7.8	7.6
35°.....	10.75	9.75
49°.....	15.9	13.25
74°, 9	26.1	25
104°, 8	37.6	36.7

on voit qu'il faut diminuer cette quantité d'environ une unité, ce qui donne 25 pour la température de 75°.

Ce point vient achever de donner à l'ensemble du tracé l'allure d'une courbe du quatrième degré au moins.

Conséquemment, nous pouvons conclure de ce qui précède que les observations de M. Etard fournissent, non des lignes droites, mais, en réalité, des courbes compliquées appartenant au moins au quatrième degré.

**N° 13. — Sur quelques acétones dérivées du naphthalène ;
par M. L. ROUSSET.**

La remarquable méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts, étendue au naphthalène, n'a pas permis d'obtenir jusqu'ici à l'état de pureté les acétones dérivant de cet hydrocarbure. Les auteurs qui se sont occupés de cette question ont été arrêtés :

1° Par les mauvais rendements obtenus ;

2° Par la difficulté que l'on éprouve à séparer les deux dérivés isomériques qui se produisent en même temps.

Jusqu'ici on n'a décrit que : la β -méthyl-naphtylcétone ; les deux phénylnaphtylcétones et deux dinaphtylcétones.

Le présent mémoire a pour but de combler cette lacune. La méthode de MM. Friedel et Crafts s'applique très bien au naphthalène ; il n'est qu'un cas où les rendements sont faibles, et l'emploi de l'acide picrique permet d'isoler l'une au moins des acétones à l'état de pureté.

Pour préparer ces acétones, on met le naphthalène (1 molécule) en solution dans le sulfure de carbone et l'on porte à l'ébullition. On ajoute ensuite 133 grammes de chlorure d'aluminium, puis, à l'aide d'un tube à brome, on fait tomber par petites portions 1 molécule de chlorure d'acide. On recueille l'acide chlorhydrique produit pour se rendre compte de la marche de la réaction.

Ceci posé, étudions successivement les acétones produites.

I. — Méthyl-naphtylcétones.

M. Roux (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, t. 12, p. 289), en faisant réagir sur le naphthalène, soit le chlorure d'acétyle, soit le bromure d'acétyle, soit l'anhydride acétique en présence du chlorure d'aluminium, a préparé le mélange des méthyl-naphtylcétones.

MM. Pampel et Schmidt (*Ber.*, t. 19, p. 2898), obtiennent par cette méthode une acétone qu'ils prennent pour la modification α , dont l'oxime fondrait à 101°.

MM. Claus et Feist (*Ber.*, t. 19, p. 3180) affirment que dans l'action du chlorure d'acétyle sur le naphthalène en présence du chlo-

rure d'aluminium, il ne se produit que de l' α -méthylnaphtylcétone fusible à 42°.

MM. Claus et Terstegen (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 150, p. 517), revenant sur l'étude précédente, disent que par l'action à chaud du chlorure d'acétyle sur le naphthalène, en présence du chlorure d'aluminium, il se produit surtout de l' α -méthylnaphtylcétone, corps liquide dont l'oxime fond à 114°. En opérant à froid, il se fait surtout de la β -méthylnaphtylcétone fusible à 51°,5-52°.

Comme on le verra plus loin, les constantes et les propriétés de l' α -méthylnaphtylcétone devront être modifiées, ces deux auteurs n'ayant pas réussi à priver cette acétone de son isomère.

Pour préparer les méthylnaphtylcétones, j'ai employé la méthode décrite plus haut, mais en évitant de chauffer la dissolution sulfo-carbonique de naphthalène pour ne pas entraîner du chlorure d'acétyle. J'ai fait varier dans cette préparation le mode opératoire, afin d'améliorer les rendements et, dans tous les cas, ils ont été inférieurs à ceux obtenus par la méthode précédemment décrite.

Après addition de tout le chlorure d'acide, on verse dans l'eau le contenu du ballon qui constitue un liquide brun épais et l'on refroidit. On décante la couche sulfocarbonique, que l'on lave successivement à l'eau pure, à l'eau additionnée de carbonate de sodium et enfin à l'eau pure. On distille le sulfure de carbone et le résidu, qui constitue un liquide brun visqueux, est rectifié dans le vide.

A la deuxième distillation, le mélange des deux méthylnaphtylcétones passe entre 154-156° sous 5 millimètres.

Ce mélange, abandonné à lui-même, finit par se prendre en une masse blanche ayant la consistance du beurre. L'essorage ne permet pas d'isoler beaucoup de cristaux.

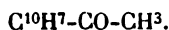
On le dissout alors dans l'alcool et l'on ajoute une solution alcoolique saturée d'acide picrique. Il se forme bientôt des aiguilles jaunes. Le picrate ainsi obtenu fond à 116°; recristallisé dans l'alcool, il fond encore à 116°.

L'acide picrique, dosé dans ce composé à l'état de picrate d'ammoniaque, fournit le nombre 57,19 0/0, lorsque le corps de formule $C^{10}H^7.CO - CH^3.C^6H^3(AzO^2)^3OH$ en exige 57,39 0/0. Comme on le voit, ce picrate est une combinaison moléculaire d' α -méthylnaphtylcétone et d'acide picrique.

Ce picrate, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par le carbonate de sodium projeté dans la solution chaude en poudre. A la fin de la décomposition, il surnage une huile que l'on extrait par agitation avec l'éther. Cette solution étherée, lavée successi-

vement à la soude et à l'eau pure, puis séchée, est chauffée de façon à chasser l'éther. Le résidu distillé dans le vide passe, après deux distillations, à 166-167° sous 12 millimètres.

C'est l' α -méthyl-naphtylcétone. Son analyse fournit les nombres relatifs à la formule



Matière.....	0 ^{gr} ,4481
Eau.....	0,2398
Acide carbonique.....	1,3917

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	5.94	5.88
C 0/0.....	84.70	84.70

Son poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique est 169,6, la théorie indiquant 170.

Cette acétone oxydée par l'acide nitrique, suivant la méthode indiquée par M. Roux (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, t. 12, p. 289), donne un acide qui, après sublimation, fond à 160° et constitue l'acide α -naphtoiïque.

L'oxydation précédente, la combustion et la détermination cryoscopique montrent bien que le corps considéré est l' α -méthyl-naphtylcétone.

Elle forme un liquide à peu près incolore, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans les dissolvants ordinaires. Son odeur rappelle celle de l'acétophénone. Sa densité à 0° est égale à 1.1336. Elle bout à la pression ordinaire à 295-296°, tandis que l' α -méthyl-naphtylcétone de Claus et Terstegen bout à 296-297°. Cet écart faible semblerait montrer que les deux corps sont identiques.

Il n'en est rien. En effet, si on fait l'oxime de l'acétone préparée on constate qu'après cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, elle ne fond pas à 114°, comme l'indiquent Claus et Terstegen, mais bien à 135-136°.

Son analyse donne les résultats ci-dessous :

Matière.....	0 ^{gr} ,2384
Pression.....	750 ^{mm} ,5
Température.....	21°
Volume d'azote recueilli.....	16 ^{cc} ,1

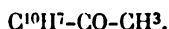
d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	7.63	7.56

Cette oxime établit une différence très nette entre l' α -méthyl-naphtylcétone de Claus et Terstegen et celle que je viens de décrire en la régénérant de sa combinaison picrique. La faible différence entre les points d'ébullition s'explique si l'on compare les points d'ébullition des deux méthylnaphtylcétones.

β -Méthylnaphtylcétone — La solution alcoolique essorée du picrate est chauffée de façon à distiller la plus grande partie de l'alcool, puis décomposée par le carbonate de sodium, comme on l'a fait pour le picrate d' α -méthylnaphtylcétone. L'huile qui surnage est recueillie par agitation avec l'éther. Cette solution étherée, lavée à la soude, puis à l'eau pure, laisse un résidu qui se prend en masse par refroidissement après distillation de l'éther. Cette masse distillée dans le vide, passe entre 171-172° sous 11 millimètres. On la met ensuite à cristalliser dans la ligroïne légère. On obtient ainsi des aiguilles blanches fusibles à 51°. Claus et Terstegen indiquent 51°,5-52°

Ce corps est la β -méthylnaphtylcétone. Son analyse donne, en effet, les nombres relatifs à la formule



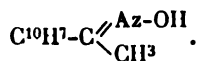
Matière.....	0,2493 ^{gr}
Eau	0,1339
Acide carbonique.....	0,7734

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	5.97	5.88
C 0/0.....	84.61	84.70

Son oxydation par la méthode indiquée pour l' α -méthylnaphtylcétone fournit de l'acide β -naphtoïque fusible à 178-180°

Son oxime a été préparée à l'aide du réactif de Crismer. Les cristaux obtenus fondent à 142-143° et donnent à l'analyse les résultats ci-dessous correspondant à la formule



Matière.....	0 ^{gr} ,1983
Pression.....	750 ^{mm}
Température.....	20°
Volume d'azote recueilli.....	13 ^{cc}

d'où en centièmes

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	7.39	7.56

L'oxime préparée par Claus et Terstegen fond à 146°.

La β -méthyl-naphtylcétone constitue de petites aiguilles blanches assez peu solubles à froid dans l'alcool et la ligroïne légère. Elles sont très solubles à chaud dans ces deux dissolvants et également dans le sulfure de carbone et l'éther à froid. Ce corps est identique à celui préparé par MM. Claus et Terstegen.

II. — Éthyl-naphtylcétones.

On fait tomber le chlorure de propionyle, par petites portions, dans la dissolution sulfocarbonique de naphthalène, tenant en suspension le chlorure d'aluminium. La réaction est vive; il se dégage la quantité théorique d'acide chlorhydrique.

On traite le produit de la réaction comme on l'a fait pour les méthyl-naphtylcétones, et le mélange des éthyl-naphtylcétones passe à 176-178° sous 12 millimètres.

Les rendements sont de 70 0/0.

Le mélange se prend en masse. On le dissout à chaud dans la ligroïne légère et, par refroidissement, on obtient des cristaux que l'on essore. Le liquide essoré, formé de deux couches, est chauffé de façon à enlever la ligroïne par distillation.

Le résidu dissous dans l'alcool et additionné de la quantité correspondante d'acide picrique (molécule à molécule) est chauffé jusqu'à dissolution totale. Par refroidissement, il se forme un picrate cristallisé que l'on recueille par essorage, et que l'on fait recristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi des aiguilles, fusibles à 77-78°, et de composition



comme le montre l'analyse

	Trouvé.	Théorie.
Acide picrique 0/0.	55,60	55,44

α -Éthyl-naphtylcétone. — Ce picrate, décomposé par le carbonate de sodium, comme le picrate d' α -méthyl-naphtylcétone, fournit une huile bouillant à 166-168°, sous 8 millimètres.

C'est l' α -éthyl-naphtylcétone. Son analyse fournit les nombres correspondant à la formule



Matière.....	0,3237 ^{gr}
Eau.....	0,1964
Acide carbonique.....	1,014

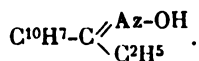
d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	6.74	6.52
C 0/0.....	84.73	84.78

La méthode cryoscopique dans le benzène conduit au poids moléculaire 186, la théorie indiquant 184.

Ce corps, oxydé par l'acide nitrique, donne seulement de l'acide α -naphtoïque, fusible à 160°.

Toutes ces réactions établissent la constitution de ce corps. Traitée par le réactif de Crismer et en solution alcoolique, elle fournit une oxime que l'on fait cristalliser dans la ligroïne et qui fond à 57-58°, et dont l'analyse concorde avec la formule



Matière.....	0 ^{gr} , 2038
Pression.....	748 ^{mm} , 8
Température.....	23°
Volume d'azote recueilli.....	12 ^{cc} , 5

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.80	7.03

L' α -éthylnaphtylcétone est un liquide faiblement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne légère à froid, mais très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Sa densité à 0° est 1,1082 et elle bout à la pression ordinaire à 305-307°.

β -Éthylnaphtylcétone. — La ligroïne et la solution alcoolique essorée du picrate fournissent des cristaux que l'on fait recristalliser deux fois dans l'alcool.

Le corps ainsi obtenu est la β -éthylnaphtylcétone. En effet, soumise à l'analyse, elle fournit les résultats conduisant à la formule



Matière.....	0 ^{gr} , 3252
Eau.....	0,1973
Acide carbonique.....	1,019

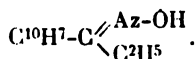
d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	6.74	6.52
C 0/0.....	84.75	84.78

Son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique dans le benzène, fournit le nombre 183,2, la théorie indiquant 184.

Son oxydation par l'acide nitrique étendu fournit seulement de l'acide β -naphtoïque.

Traitée par le réactif de Crismer, elle fournit une oxime, fusible à 133°, et qui cristallise, dans un mélange d'eau et d'alcool, en belles aiguilles blanches, fournissant à l'analyse les nombres relatifs à la formule



Matière.....	0gr, 2818
Pression.....	749mm.5
Température.....	21°
Volume d'azote recueilli.....	17cc, 4

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.92	7.03

La β -éthylnaphtylcétone est un corps solide blanc, fusible à 56-57°, peu soluble à froid dans la ligroïne légère et l'alcool, très soluble dans ces deux dissolvants à chaud et dans le sulfure de carbone et l'éther. Elle bout à la pression ordinaire à 312-314°.

III. — Propylnaphtylcétones.

En opérant comme précédemment et en prenant le chlorure de butyryle, on obtient le mélange des propylaphtylcétones, avec un rendement de 75 0/0. Le mélange des deux acétones distille entre 180-182°, sous 8 millimètres, et se prend en masse par refroidissement.

On essore à la trompe et les cristaux obtenus sont mis à cristalliser dans l'alcool.

Les eaux-mères alcooliques, réunies à l'huile essorée, sont traitées par l'acide picrique, comme précédemment. On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à dissolution totale et, par refroidissement, on obtient des cristaux que l'on essore. Le liquide essoré est mis à part, puis les cristaux, après lavage à l'alcool, sont mis à recristalliser dans ce même dissolvant. On obtient de belles aiguilles, fusibles à 68-69° qui, à l'analyse, donnent les nombres correspondant à la formule



Ce picrate est une combinaison moléculaire de β -propylnaphtylcétone et d'acide picrique, comme on le verra par la suite.

α -Propylnaphtylcétone. — Le traitement à l'acide picrique se faisant en solution très concentrée, permet d'enlever la presque totalité du dérivé β , car, le liquide essoré du picrate, décomposé par le carbonate de sodium, fournit de l' α -propylnaphtylcétone.

En effet, son analyse conduit aux résultats ci-dessous :

Matière.....	0,2749
Eau.....	0,1801
Acide carbonique.....	0,8625

d'où en centièmes

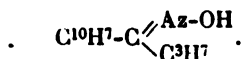
	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^7-CO-C^2H^5$.
H 0/0.....	7.27	7.07
C 0/0.....	84.78	84.84

La méthode cryoscopique dans le benzène, conduit au poids moléculaire 198,8, le poids moléculaire théorique étant 198.

Ce corps, oxydé par l'acide nitrique, donne de l'acide α -naphtoiïque.

Tout ce qui précède conduit donc à considérer ce corps comme l' α -propylnaphtylcétone.

Son oxime, obtenue soit par le réactif de Crismer, soit par le chlorhydrate d'hydroxylamine, est un liquide bouillant à 206-208°, sous 13 millimètres, et qui, à l'analyse, conduit aux nombres relatifs à la formule



Matière.....	0 ^{gr} , 4013
Volume d'azote recueilli.....	21 ^{cc} , 6
Température.....	20°, 5
Pression.....	749 ^{mm}

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.28	6.57

L' α -propylnaphtylcétone est un liquide légèrement coloré en jaune, très soluble dans les dissolvants ordinaires, sauf l'eau. Sa densité à 0° est égale à 1,0861. Elle bout à la pression ordinaire, entre 316-318°.

β -Propylnaphtylcétone. — Le picrate obtenu à l'aide des propylnaphtylcétones, décomposé par le carbonate de sodium, fournit un corps solide blanc qui, recristallisé dans l'alcool plusieurs fois,

donne des cristaux blancs qui séchés à l'étuve à 80° fournissent à l'analyse les nombres correspondant à la formule



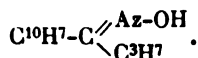
Matière.....	0,3040
Eau.....	0,1965
Acide carbonique.....	0,9508

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	7.18	7.07
C 0/0.....	84.51	84.84

Son poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique dans le benzène est égal à 198.7, la théorie indiquant 198. Son oxydation par l'acide nitrique donne seulement de l'acide β -naphtoiïque.

Le corps considéré est donc bien la β -propylnaphtylcétone. Cette acétone traitée par le réactif de Crismer fournit une oxime cristallisée en petites aiguilles fusibles à 89°, et qui à l'analyse conduisent à la formule



Matière.....	0,2414
Volume d'azote recueilli.....	15 ^{cc}
Température.....	21°, 8
Pression.....	748 ^{mm}

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.92	6.57

La β -propylnaphtylcétone cristallise en petits grains fusibles à 48°, mais qui contiennent de l'alcool. Après séchage à l'étuve ils fondent à 50-51° et bouillent à la pression ordinaire à 322-324°

IV. — Isopropylnaphtylcétones.

Elles s'obtiennent comme les précédentes en partant du chlorure d'isobutyryle, du naphthalène et du chlorure d'aluminium. Les rendements sont de 67 0/0 et le mélange constitue un corps liquide bouillant à 165-168° sous 8 millimètres et ne se prend pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel.

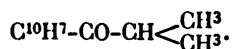
Le traitement à l'acide picrique fournit un picrate cristallisé de formule



comme le montre le dosage d'acide picrique dans ce composé fusible à 66-67° sans beaucoup de netteté même après trois cristallisations :

	Trouvé.	Théorie.
Acide picrique.....	53.34	53.64

α-Isopropyl-naphtylcétone. — Le picrate précédent, décomposé par le carbonate de sodium, fournit une huile qui, recueillie par agitation avec l'éther puis distillée dans le vide, bout à 172-174° sous 8 millimètres. C'est l'*α-isopropyl-naphtylcétone*. En effet, sa combustion fournit les nombres conduisant à la formule



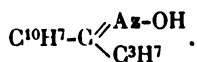
Matière.....	0 ^{gr} ,2917
Eau.....	0,1932
Acide carbonique.....	0,9126

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	7.35	7.07
C 0/0.....	84.54	84.84

Son poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique fournit le nombre 199, la théorie indiquant 198. Son oxydation donne seulement de l'acide *α-naphtoïque*. Tout ce qui précède montre que le corps envisagé est l'*α-isopropyl-naphtylcétone*.

Son oxime obtenue à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine se présente sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 140°, mais qui après fusion fondent à nouveau à 125°. L'analyse de ce corps donne la teneur en azote du corps



Matière.....	0 ^{gr} ,2338
Volume d'azote recueilli.....	13 ^{cc} ,8
Pression.....	749 ^{mm}
Température.....	21°,8

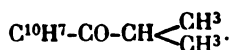
d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.59	6.57

L'*α-isopropyl-naphtylcétone* est un corps liquide, légèrement coloré et inodore. Elle est insoluble dans l'eau, mais très soluble

dans les dissolvants ordinaires. Sa densité à 0° est 1,0761. Elle bout à la pression ordinaire à 308-310°.

β-Isopropylnaphtylcétone. — Elle se trouve dans la solution alcoolique essorée du picrate. On la traite à la manière ordinaire et l'huile que l'on obtient recueillie par agitation avec l'éther, bout à 176° sous 8 millimètres. C'est la *β-isopropylnaphtylcétone*. Son analyse conduit à la formule



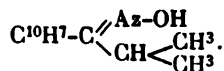
Matière.....	0,2726
Eau.....	0,1858
Acide carbonique.....	0,8544

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	7.47	7.07
C 0/0.....	84.69	84.84

Son poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique dans le benzène donne le nombre 198.8, la théorie indiquant 198. Son oxydation fournit de l'acide *β-naphtoïque* fusible à 176-178°, ce qui montre que cette acétone contient encore de son isomère. Un traitement nouveau à l'acide picrique ne l'en débarrasse pas.

Cette acétone fournit une oxime bouillant à 200-203° sous 12 millimètres et qui, traitée par la ligroïne légère, donne des cristaux blancs fusibles à 121-122°. L'analyse de cette oxime conduit à la formule



Matière.....	0 ^{gr} , 3706
Volume d'azote recueilli.....	18 ^{cc} , 2
Température.....	20°, 5
Pression.....	747 ^{mm}

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.91	6.57

La *β-isopropylnaphtylcétone* est un liquide peu coloré et d'odeur agréable. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout très bien dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le benzène. Sa densité à 0° est 1,0617 et elle bout à la pression ordinaire à 312-314°.

On voit donc que dans ce cas on ne peut obtenir que l' α -isopropyl-naphtylcétone à l'état de pureté. Néanmoins l'acétone β obtenue, donnant à l'oxydation un acide fusible à 176-178°, contient en assez faible quantité son isomère.

V. — Isobutylnaphtylcétones.

On la produit par l'emploi du chlorure de valéryle agissant sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium.

Le mélange des isobutylnaphtylcétones constitue un liquide assez visqueux bouillant à 180-182° sous 7^{mm},5 et qui ne se prend pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel.

Le traitement à l'acide picrique de ce mélange en solution alcoolique donne un picrate que l'on recueille par essorage ; lavé et recristallisé dans l'alcool il forme des aiguilles fusibles à 87° qui, à l'analyse, donnent les nombres correspondant à la formule :

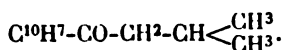


	Trouvé.	Théorie.
Acide picrique 0/0.....	50.54	51.92

Ce picrate correspond comme on le verra plus loin à la β -isobutylnaphtylcétone.

α -Isobutylnaphtylcétone. — Les eaux-mères alcooliques essorées du picrate et traitées par le carbonate de sodium, fournissent une huile bouillant à 180-182° sous 9 millimètres.

Ce corps est de l' α -isobutylnaphtylcétone impure. Son analyse fournit les nombres relatifs à la formule



Matière.....	0,2677 ^{gr}
Eau.....	0,1927
Acide carbonique.....	0,8417

d'où en centièmes :

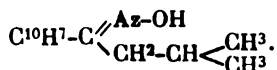
	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	7.89	7.54
C 0/0.....	84.96	84.90

La détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique dans le benzène, donne le nombre 209.8, la théorie indiquant 212.

Son oxydation par l'acide nitrique n'a pas fourni de résultats bien nets. Dans toutes les oxydations on a obtenu un acide fusible

au-dessous de 160°, ce qui semble montrer que cet acide est souillé par des impuretés.

Ce corps traité par le réactif de Crismer donne une oxime qui ne cristallise pas. On la purifie par distillation dans le vide et l'on prend la portion 200-205° sous 10 millimètres qui, à l'analyse, donne sensiblement les nombres relatifs au corps de formule



Matière.....	0 ^{gr} ,5189
Volume d'azote recueilli.....	26 ^{cc} ,8
Pression.....	745 ^{mm} ,5
Température.....	20°

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	5.79	6.16

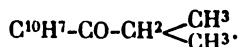
Cette oxime est très visqueuse.

L' α -isobutylnaphtylcétone est un liquide assez mobile, légèrement coloré, très soluble dans les dissolvants ordinaires sauf l'eau ; et densité à 0° égale à 1,059.

Elle bout à la pression ordinaire à 319-321°.

β -Isobutylnaphtylcétone. — Le picrate cristallisé, décomposé par le carbonate de sodium, donne cette acétone distillant à 182-183° sous 7 millimètres.

Son analyse fournit les nombres relatifs au corps de formule



Matière.....	0 ^{gr} ,3193
Eau.....	0,2253
Acide carbonique.....	0,9982

d'où en centièmes :

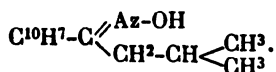
	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	7.84	7.54
C 0/0.....	84.67	84.90

La méthode cryoscopique, dans le benzène, conduit au poids moléculaire 215.3, la théorie indiquant 212.

Son oxydation par l'acide nitrique fournit de l'acide β -naphtoïque fusible à 178-180°.

Ce qui précède montre donc que le corps envisagé est la β -isobutylnaphtylcétone. Elle fournit une oxime bouillant à 208-210°

sous 10 millimètres, qui fond à 99° et qui répond à la formule



comme le montre l'analyse suivante :

Matière.....	0 ^{gr} , 4999
Volume d'azote recueilli.....	24 ^{cc} , 5
Pression.....	747 ^{mm}
Température.....	20°, 5

d'où en centièmes :

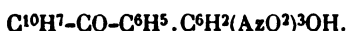
	Trouvé.	Théorie.
Az 0/0.....	6.24	6.16

La β -isobutylnaphtylcétone est un liquide assez mobile, légèrement coloré, insoluble dans l'eau, très soluble dans les dissolvants ordinaires, de densité à 0° égale à 1,050 et bouillant à la pression ordinaire à 323-325°.

VI. — Phénylnaphtylcétones.

Quoique ces acétones aient été préparées par un grand nombre d'auteurs, j'ai voulu m'assurer si la méthode à l'acide picrique s'applique encore dans ce cas.

En opérant pour les préparer comme je l'ai indiqué plus haut on obtient un rendement de 43 0/0 et le mélange des deux phénylnaphtylcétones distille entre 230-233° sous 20 millimètres. Si l'on essaye de former le picrate en solution alcoolique on constate que les cristaux obtenus sont constitués par le mélange des phénylnaphtylcétones. En opérant en solution benzénique on obtient des cristaux qui, lavés et recristallisés dans le benzène, fondent à 112-113° et ont la composition représentée par la formule



car le dosage d'acide picrique dans ce composé fournit les résultats ci-dessous :

	Trouvé.	Théorie.
Acide picrique 0/0.....	50.6	49.67

Ce picrate, décomposé par le carbonate de sodium, fournit de la β -phénylnaphtylcétone fusible à 82°.

La solution benzénique essorée fournit l' α -phénylnaphtylcétone fusible à 75°.

On voit d'après ce qui précède que nous avons préparé les acétones du naphthalène correspondant aux acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, benzoïque. Le produit

obtenu est toujours un mélange du dérivé α et du dérivé β en quantités presque égales, sauf dans le cas des isopropyl-naphtylacétone où la modification β existe en petite quantité.

L'acide picrique nous a permis dans tous les cas d'obtenir l'un des dérivés à l'état de pureté; pour les méthyl-naphtylcétone, les éthyl-naphtylcétone, les isopropyl-naphtylcétone, c'est la modification α qui donne un picrate cristallin; dans tous les autres cas, c'est la modification β .

Pour les acétone qui ne se combinent pas à l'acide picrique quand elles sont cristallisées, leur purification a été sans difficulté. Celles qui sont liquides peuvent toujours être soupçonnées de contenir un peu de leur isomère. J'ai alors formé les oximes de ces acétone espérant obtenir des oximes différentes de celles fournies par les acétone régénérées des picrates et cristallisées, purifier ces oximes et en régénérer l'acétone pure. Je n'ai pu obtenir d'oxime cristallisée que dans le cas de la β -isopropyl-naphtylcétone et en très petite quantité; j'avais d'ailleurs très peu du dérivé β .

Je poursuis ces recherches, et dans un prochain mémoire j'en ferai connaître les résultats.

(Laboratoire de M. Barbier, Faculté des sciences de Lyon.)

N° 14. — Recherches sur la décomposition des acides-phénols dérivés du benzène et du naphthalène; par M. P. CAZENUEVE.

En 1892 nous avons présenté à l'Académie des sciences quelques considérations sur l'instabilité du carboxyle dans les acides-phénols. Nous avons montré, en particulier, qu'en présence des amines aromatiques, les acides-phénols perdaient leur acide carbonique à une température relativement basse. Nous avons insisté sur l'exemple de l'acide gallique donnant du pyrogallol dès 115° au sein de l'aniline avec perte de CO² — c'est même là une frappante expérience de cours — tandis qu'au sein de l'eau cette transformation a lieu vers 200°.

Depuis cette première note, nos observations se sont complétées. M. Sisley, chimiste de la teinturerie Renard Villette et Bunand, à Lyon, nous a transmis quelques observations personnelles et inédites, confirmant nos premières remarques.

Il nous a paru intéressant de dégager des faits les règles générales qui président à ce départ d'acide carbonique dans ces molécules à chaîne fermée oxybenzéniques carboxylées, départ faisant

contraste avec la stabilité dans les analogues en chaîne longue (acides-alcools). Dans la série du naphthalène, nous avons fait quelques observations encore incomplètes qui offrent un certain intérêt.

Si nous établissons des règles, il faut convenir que nous ne sommes pas en mesure de donner une explication rationnelle des faits. Pourquoi l'acide gallique, par exemple — et d'autres phénols carboxylés se comportent de même — se décompose-t-il plus facilement au sein des amines aromatiques qu'au sein de l'eau, et plus facilement au sein de cette dernière lorsqu'elle est pure que lorsqu'elle est fortement alcalinisée ? Dans l'état actuel de nos connaissances, ces résultats échappent à une interprétation plausible. Pour ce qui est de la stabilité en présence des alcalis, tout au plus peut-on invoquer la recombinaison inverse synthétique de l'acide carbonique au fur et à mesure de la décomposition.

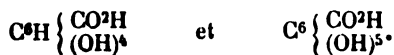
I. — Une première règle peut se formuler ainsi :

L'instabilité du carboxyle soudé au noyau benzénique croît avec le nombre des oxyhydriles qui figurent dans la molécule.

En partant de l'acide benzoïque, que nous appellerons acide fondamental et qui est très stable au sein de l'aniline, nous voyons l'acide carbonique se dégager à des températures de plus en plus basses, à partir de l'acide salicylique pour passer par l'acide protocatéchique et enfin l'acide gallique. En chauffant, soit au sein de l'eau, soit au sein de l'aniline, on constate cette décroissance de fixité de l'acide carbonique sur le noyau, à mesure que les OH se multiplient dans la molécule.

Ainsi l'acide benzoïque, chauffé plusieurs heures au sein de l'aniline à 240°, ne subit aucune décomposition. L'acide salicylique commence à se décomposer vers 220° ; à 240°, il se décompose très rapidement. L'acide protocatéchique commence à se décomposer vers 130°. A 180°, température d'ébullition de l'aniline, il se décompose régulièrement et très rapidement. Quant à l'acide gallique, il commence à se décomposer vers 115°. L'acide isomérique pyrogallol carboné perd CO² au-dessous de 60° dans l'aniline (Sisley). Là interviennent, non plus seulement le nombre des oxyhydriles, mais leur position par rapport au carboxyle, question que nous apprécierons plus loin avec les cas les plus simples.

En fait, cette instabilité du carboxyle dans les acides polyphénols créera certainement un obstacle dans la préparation des acides phénoliques à quatre ou à cinq oxyhydrils :



Signalons, comme dernier exemple, l'acide dipyrogallol carboné d'Hugo Schiff (1), qui perd son acide carbonique à l'ébullition en régénérant du pyrogallol.

II. — Une deuxième règle peut être formulée :

L'instabilité du carboxyle dans les acides phénols augmente avec le nombre des substitutions halogénées ou autres dans le noyau.

Nous avons constaté tout d'abord que, dans les acides aromatiques à fonction simple, la substitution halogénée n'enlève pas de la stabilité au carboxyle. Ainsi, les acides tribromobenzoïques paraissent aussi stables que l'acide benzoïque lui-même au sein de l'aniline. Une chauffe à 250°, pendant deux heures, n'a donné aucun dégagement de CO².

Cependant l'acide orthoamidobenzoïque dégage de l'acide carbonique en présence de l'acide chlorhydrique au sein de l'alcool méthylique (Lauth) (2). La nature du radical ou de l'élément substitué influe donc sur la stabilité de CO². Il est possible que la substitution de l'amidogène AzH² ait autant d'influence ou plus sur l'instabilité de CO² que les OH phénoliques. Nous n'avons pas approfondi ce côté de la question.

Pour revenir à la règle ci-dessus énoncée, nous ferons remarquer que l'acide dibromosalicylique, obtenu par action directe de Br, perd son acide carbonique plus facilement que l'acide salicylique. Au sein de l'aniline en ébullition (180°), le phénomène se produit. L'acide dichlorosalicylique, celui obtenu par un courant de chlore sur un salicylate alcalin en dissolution dans l'eau, est plus résistant que l'acide dibromé : il se décompose vers 200°.

L'acide dibromopyrocatéchique perd CO² vers 70-80° au sein de l'eau, l'acide protocatéchique étant décomposable au delà de 100°. L'acide dibromogallique perd son acide carbonique à 80° au sein de l'aniline au lieu de 115°, température de décomposition de l'acide gallique.

Cette instabilité explique comment l'acide protocatéchique, chauffé avec du brome en tubes scellés à 100°, donne de la tétrabromopyrocatéchine avec dégagement d'acide carbonique (Barth), et comment l'acide gallique, chauffé avec du brome dans les mêmes conditions, donne du tribromopyrogallol avec dégagement également de CO² (3).

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 245, liv. I et II.

(2) Sur les dérivés carboxylés de la diméthylaniline (*Bull. Soc. chim.*, p. 239, décembre 1893).

(3) STENHOUSE, *Moniteur scientifique*, 1880, p. 345.

C'est sur ce fait de décomposition que A. de Montlaur s'est appuyé pour la préparation du pyrogallol en décomposant l'acide dibromogallique à l'ébullition par l'hydrosulfite de sodium avec régénération de brome, procédé qu'il a d'ailleurs fait breveter (1).

D'autre part, cette instabilité du carboxyle explique la difficulté ou l'impossibilité de préparer les éthers carboxylés de certains acides-phénols par saturation à chaud d'une solution alcoolique par HCl (procédé Grimaux; Will et Albrecht).

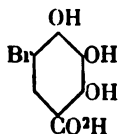
L'éther éthylique de l'acide dipyrogallolcarboné ne peut se faire dans ces conditions. Le dibromogallate de méthyle ne peut se préparer non plus par ce moyen, quoique le gallate de méthyle ou d'éthyle cependant puisse se former. CO^2 , nous l'avons vu, est plus instable dans le dérivé dibromé que dans l'acide gallique lui-même. Le dibromogallate de méthyle se prépare en bromant le gallate méthylique, et nous pourrions multiplier les exemples analogues.

Les acides oxytoluylques sont tous plus instables que les acides oxybenzoïques. Le CH^3 substitué exerce son influence.

Les acides ortho et paraorselliques perdent leur acide carbonique vers $100-110^\circ$ au sein de l'eau, c'est-à-dire à une température inférieure à la température de décomposition de l'acide protocatéchique. Le CH^3 substitué paraît agir comme le brome en abaissant le point de décomposition.

Quant à l'acide dibromoorsellique, il perd son acide carbonique au-dessous de 100° , ce qui confirme la règle.

Nous signalerons toutefois une exception : l'acide monobromopyrogallolcarboné paraît plus stable que l'acide pyrogallolcarboné lui-même qui perd CO^2 vers 60° au sein de l'eau, tandis que son dérivé bromé



le perd vers 100° (Sisley).

Probablement que la position des groupes substitués par rapport aux OH phénoliques n'est pas indifférente. Nous arrivons, d'ailleurs, à cette question de position sur laquelle nous avons quelques données intéressantes.

III. — Les acides phénols en ortho $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} (1) \\ \text{OH} (2) \end{matrix}$ perdent plus facilement CO^2 que les acides phénols en para $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} (1) \\ \text{OH} (4) \end{matrix}$ et ces derniers

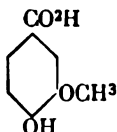
(1) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 1338.

plus facilement que ceux en méta $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} & (1) \\ \text{OH} & (3) \end{matrix}$, *lesquels, d'ailleurs, offrent une stabilité très grande.*

Nous avons abordé expérimentalement le cas le plus simple en étudiant comparativement les acides ortho, méta et paraoxybenzoïque.

L'expérience a été faite à 240° en tube scellé, au sein de l'aniline pendant trois heures, en mélangeant 5 grammes de chacun de ces acides avec 10 grammes d'aniline. Nous avons constaté que la marche de la décomposition a suivi l'ordre suivant : l'acide ortho (acide salicylique) s'est décomposé plus rapidement que l'acide para, et ce dernier beaucoup plus rapidement que l'acide méta. Ce dernier est de beaucoup le plus stable. Au bout de trois heures, à 240°, au sein de l'aniline, la décomposition était nulle. Par refroidissement, nous avons même obtenu une masse cristalline, facile à purifier par cristallisation dans l'alcool qui n'est autre qu'une anilide de l'acide métoxybenzoïque, anilide que nous étudierons avec quelques autres dans une note spéciale.

L'acide vanillique, qui correspond à la formule

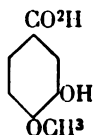


se décompose au sein de l'aniline.

Nous avons chauffé 5 grammes de cet acide au sein de 20 gr. d'aniline à 240°, pendant une heure. En ouvrant le tube scellé, nous avons constaté une grande pression d'acide carbonique.

Le carboxyle est précisément en para avec l'OH phénolique dans cet acide. Nous verrons plus loin que l'O.CH³ ne remplit pas le rôle d'un OH, autrement dit que l'éthérification de l'OH phénolique annihile son influence dans la molécule vis-à-vis du carboxyle.

Dans l'acide gaïacol-carbonique au contraire, nous constatons une grande stabilité. Ce corps introduit depuis quelque temps en thérapeutique, produit par synthèse et isomérique avec l'acide vanillique, donne une anilide par la chauffe avec l'aniline en tube scellé, sans aucune trace de décomposition. Nous sommes porté à conclure que l'acide gaïacol carbonique a la constitution suivante :



c'est-à-dire que l'OH phénolique est en méta par rapport au carboxyle. Quant à l'OCH³ il peut être un para ou un ortho.

La règle, que nous avons formulée plus haut, trouvant un appui dans plusieurs exemples, l'acide métoxybenzoïque, métoxytoluylique, nous amène à donner à l'acide gaïacol-carbonique une constitution présumée que l'étude des dédoublements devra confirmer.

Signalons en passant une remarque de M. Sisley (observation inédite) que dans les acides phénols bromés la position ortho du brome, par rapport au carboxyle, rend instable le groupe carbonique. C'est le cas de l'acide gallique bromé ortho comparé au dérivé bromé méta.

IV. — *L'éthérification du carboxyle, sa combinaison anilidée, aussi bien que l'éthérification des groupes phénoliques donnent de la stabilité à la molécule.*

Autrement dit, le carbone du carboxyle dans les molécules éthérifiées est plus solidement attaché au carbone du noyau. C'est ainsi que le gallate de méthyle, le gallate d'éthyle, la gallanilide sont stables au sein de l'eau ou de l'aniline à haute température.

D'autre part, l'acide triacétildibromogallique, de même que l'acide triacétylpyrogallolcarboné ont leur carboxyle beaucoup plus stable que les corps correspondants non acétylés (Sisley).

L'acide anisique ou acide méthylparaoxybenzoïque ne se décompose pas au sein de l'aniline à 240°. L'acide paraoxybenzoïque, dans lequel l'OH phénolique n'est pas éthérifié, subit au contraire la décomposition.

Cependant, conformément à la règle des substitutions avancées, un excès de brome et d'eau à 120° transforme l'acide anisique en tribromanisol (Reinecke). Il se fait sans doute d'abord de l'acide anisique tribromé qui perd son acide carbonique ensuite.

V. — Nous arrivons maintenant à des conclusions assez imprévues qu'on peut traduire dans la proposition suivante :

Les acides phénols perdent plus facilement leur acide carbonique, chauffés au sein des amines aromatiques ou autres qu'au sein de l'eau. En revanche, les alcalis caustiques donnent de la stabilité à la molécule.

L'acide gallique se décompose au sein de l'aniline, de l'orthotolidine, des xylidines à plus basse température qu'au sein de l'eau. A 115°, l'acide gallique donne de l'acide carbonique au sein de l'aniline; au sein de l'eau, il faut dépasser 180°; son isomère, l'acide pyrogallol carboné se décompose à 60° au sein de l'eau; dès 40° au sein de l'aniline, le dégagement d'acide carbonique est décelable (Sisley).

L'acide protocatéchique se décompose à 130° au sein de l'aniline; il exige au sein de l'eau une température qui dépasse 200°. L'observation se généralise pour les acides orselliques, les acides oxybenzoïques, etc.

A ce propos, nous rappellerons que M. Lauth, dans l'étude intéressante qu'il a faite des acides diméthylaniline carbonés (1), s'étonne de la perte de CO², lorsqu'on chauffe de l'acide salicylique et de la diméthylamine. Il se proposait de faire par soudure directe l'acide orthodiméthylamidobenzoïque, c'est là un fait qui se rattache à la règle que nous avons énoncée.

Et précisément, M. Ch. Lauth n'a pas essayé de préparer l'acide métadiméthylamidobenzoïque par soudure de la diméthylamine avec l'acide métoxybenzoïque. Il est probable qu'il aurait opéré la synthèse sans dégagement d'acide carbonique, vu la stabilité de CO² dans les corps en méta.

Cette influence décomposante des amines peut se vérifier en chauffant l'acide gallique avec la diméthylamine, la propylamine, l'ammoniaque même. A 100°, il y a départ de CO².

Mais si les acides phénols perdent plus facilement leur acide carbonique au sein des amines qu'au sein de l'eau, ils deviennent très stables en présence de l'eau alcaline, ce qui à première vue paraît singulier. Il semblerait, en effet, que l'acide gallique chauffé avec la soude doive facilement donner du pyrogallol et du carbonate de soude. Il n'en est rien. On peut chauffer à 180° dans un autoclave de l'acide gallique avec deux fois son poids de potasse et une partie d'eau, sans qu'il y ait décomposition. Après refroidissement, la liqueur additionnée de HCl laisse déposer de l'acide gallique inaltéré sans traces de formation de carbonate potassique ni de pyrogallol (Sisley).

On sait, d'ailleurs, que dans l'industrie, l'acide gallique se prépare aujourd'hui en faisant bouillir les jus tannifères avec une lessive de soude concentrée et précipitation par l'acide chlorhydrique. L'acide gallotannique, acide pentaphénol, se saponifie sans altération et donne de l'acide gallique inaltéré lui-même, préservé d'ailleurs de l'action décomposante de l'air par du bisulfite de soude.

Les acides orsellique et caféique ne se décomposent pas non plus au sein d'une lessive concentrée de soude ou de potasse.

(1) Ch. LAUTH, Sur les dérivés carboxylés de la diméthylaniline (acides diméthylamidobenzoïques) (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 9-10, p. 970).

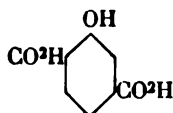
A propos de l'acide caféique, nous verrons plus loin qu'il se décompose au sein de l'aniline.

Comme nouvel exemple, nous citerons l'acide pyrogallol carboné qui perd en solution aqueuse son acide carbonique vers 60°. Si on le fait bouillir deux heures au réfrigérant ascendant dans un courant d'hydrogène pour éviter l'oxydation avec une solution de soude pure étendue, on constate que la liqueur refroidie ne dégage aucune trace d'acide carbonique par addition d'acide : on retrouve l'acide pyrogallol carboné inaltéré (Sisley).

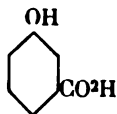
VI. — S'il nous a été permis d'établir quelques règles sur les conditions de décomposition dans les acides phénols monocarboxylés, nos observations sont encore insuffisantes à l'égard des acides phénols, diacides ou dicarboxylés.

Les faits suivants prouvent toutefois que les règles de la décomposition ou de la perte de CO_2 dans ces corps dicarboxylés sont probablement semblables à celles qui président à la décomposition des carboxylés.

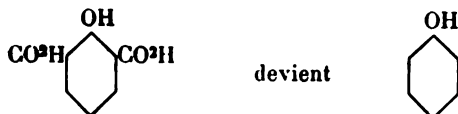
Ainsi l'acide oxytéréphthalique de Burkhardt fusible à 94° qui correspond à la formule



perd le carboxyle en ortho si on le chauffe à 220° avec HCl. Et on obtient l'acide métoxybenzoïque très stable, comme nous l'avons dit.



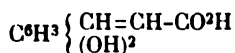
L'isomère de l'acide oxytéréphthalique préparé par fusion alcaline de l'acide aldéhydosalicylique (Tiemann et Reimer), ou par l'action de CO_2 sur le phénate de sodium à 220° (Ost) donne dans les mêmes conditions du phénol avec perte des deux CO_2 , d'ailleurs en ortho :



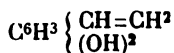
Les dérivés tricarboxylés donneront sans doute des résultats dans le même sens : stabilité des carboxyles en méta, instabilité des autres.

VII. — L'exemple de l'acide caféique nous montre maintenant qu'il n'est pas nécessaire pour que le carboxyle soit instable qu'il soit soudé directement au noyau.

Dans cet acide, dont nous rappelons la formule



le carboxyle est à l'extrémité d'une chaîne grasse. De 110 à 120° au sein de l'aniline, cet acide se décompose. Il perd CO^2 et donne un phénol nouveau sans doute de la formule



c'est-à-dire un diphénol dérivé du styrolène, que nous avons isolé, mais que nous n'avons pu encore faire cristalliser. Sa caractéristique est de précipiter en solution aqueuse le perchlorure de fer en rouge acajou, tandis que l'acide caféique précipite en vert.

Au sein de l'alcool, il donne cette même coloration acajou sans précipitation.

VIII. — Par opposition à cette instabilité relative du carboxyle dans les acides-phénols, on peut constater une stabilité beaucoup plus grande dans les acides-alcools, qu'il s'agisse de groupements alcooliques, primaires, secondaires ou tertiaires. Les acides glycolique, lactique, tartrique, citrique, chauffés tour à tour au sein de l'aniline à 240° pendant une heure n'ont point perdu d'acide carbonique. Il se forme des anilides.

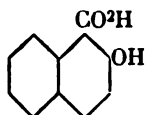
L'acide quinique lui-même, qui est en chaîne fermée, mais qui renferme des groupements alcooliques $\text{CH}-\text{OH}$ au lieu de groupements phénoliques est un corps stable au sein de l'aniline. Il ne perd aucune trace de CO^2 à 240°.

Il en est de même des acides bibasiques, soit en chaîne longue, soit en chaîne fermée (acide succinique, phthalique, etc.), on obtient des anilides également.

IX. — Dans la série du naphthalène ou naphthaline, nous n'avons pu étudier, faute d'avoir en mains tous les dérivés phénoliques carboxylés, que les acides naphthoïques α et β et les acides α oxy α naphthoïque, β oxy β naphthoïque. Ces derniers perdent plus facilement CO^2 que les premiers. L'épreuve a été faite en chauffant pendant deux heures 10 grammes de substance au sein de 40 grammes d'aniline à 240° en tube scellé. Les acides naphthoïques n'ont subi aucune décomposition; les oxynaphthoïques ont perdu CO^2 .

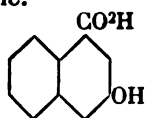
Nous ferons remarquer que précisément dans ces acides oxynaphtoïques, le carboxyle et l'OH sont en ortho, l'un par rapport à l'autre.

Une autre observation mérite d'être signalée et montre que dans la série du naphthalène, les règles générales présidant à la décomposition des acides-phénols concordent avec celles dans la série du benzène. Si on fait réagir un diazo d'amine sur l'acide oxynaphtoïque



l'acide carbonique se dégage à froid, dans la réaction, avec fixation du groupe amine et formation d'azoïque.

La soudure n'a pas lieu sur l'oxynaphtoïque en méta dans lequel l'acide carbonique est stable.



X. — Nous poursuivons en ce moment l'étude de l'action de l'aniline sur l'acide camphorique, acide-alcool, d'après Friedel, acide bibasique, d'après d'autres chimistes.

D'ores et déjà, nous relaterons le fait de sa grande stabilité au sein de l'aniline sans dégagement d'acide carbonique, malgré une chauffe de trois heures à 240°. Le départ de CO² aurait autorisé une distinction profonde entre cet acide et les acides bibasiques proprement dits. Sa stabilité ne permet au contraire aucune déduction, vu que les acides-alcools à ce point de vue se rapprochent des acides bibasiques.

Dè l'étude de la camphoranilide elle-même formée dans ces conditions, soit aux dépens de l'acide camphorique, soit aux dépens de son anhydride, nous pourrions peut-être créer un rapprochement ou, au contraire, une différence avec l'acide phtalique avec lequel l'acide camphorique est comparé plus volontiers. Nous poursuivons cette étude.

De l'ensemble des faits précédents on peut tirer quelques conséquences :

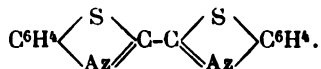
1° La chauffe au sein de l'aniline d'un acide phénol, lorsque le carboxyle sera en ortho ou en para, par rapport à l'OH phénolique permettra de passer de l'acide phénol au phénol correspondant. Dans certains cas, ce sera là un mode de préparation pratique;

2° L'inaltérabilité d'un acide phénol au sein de l'aniline à 240° autorise l'hypothèse de la position méta de l'OH par rapport au carboxyle. C'est le cas de l'acide gaïacol carbonique.

On peut donc, soit de la stabilité, soit de l'instabilité des acides complexes au sein de l'aniline, à des températures variables, arriver à des présomptions intéressantes aussi bien sur la fonction que sur la position des groupes fonctionnels.

N° 15. — Sur quelques dérivés dithiazoliques ;
par **M. CH. LAUTH.**

A. W. Hoffmann a montré, en 1880, qu'en chauffant l'acétanilide avec du soufre, on forme (à côté d'autres substances), un corps bien cristallisé qu'il a caractérisé comme étant l'oxalamidothiophénol



La présence dans ce corps du groupement $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \text{Az} \end{array} \text{C} -$ qu'on trouve dans la déhydrothiitoluidine et les primulines permettait d'admettre qu'il serait, comme elles, apte à fournir des matières colorantes intéressantes; la présence de deux de ces groupements devrait donner à ces matières colorantes, plus encore qu'à celles dérivées de ces deux corps, les qualités si recherchées qu'ils possèdent de teindre directement le coton; enfin la double liaison de ces groupements par deux atomes de carbone permettait d'espérer que les colorants obtenus jouiraient d'une plus grande résistance aux agents chimiques et à la lumière. Ces diverses considérations m'ont porté à préparer et à étudier les dérivés nitrés et amidés de l'oxalamidothiophénol.

Préparation de l'oxalamidothiophénol. — Je n'ai pas grand chose à ajouter aux détails circonstanciés qu'Hofmann a donnés pour la préparation de ce corps. J'ai observé cependant qu'on peut, si l'on ne tient pas à l'obtenir dans un état de pureté absolue, se dispenser de la sublimation qu'il recommande et qui entraîne de grandes pertes : on lave le produit brut d'abord à l'alcool, puis avec de l'acide sulfurique étendu de 60 0/0 d'eau, enfin on le dissout dans de l'acide à 66° et on précipite cette solution par de l'eau; on obtient ainsi 60 à 70 0/0 du poids de l'acétanilide, d'un corps fondant à 280-295°; on le dissout dans l'aniline bouillante qui l'abandonne par refroidissement sous la forme de petits cristaux

légèrement colorés et fondant à 304-305°; si on tient à l'avoir absolument pur, il faut avoir recours à la sublimation qu'on facilite considérablement en dirigeant dans le récipient, plongé dans un bain d'air chaud, un courant de vapeur d'eau surchauffée; on obtient ainsi l'oxalamidothiophénol absolument pur et blanc; il fond aux environs de 306°.

Des essais faits dans différentes voies pour le préparer, soit avec l'acétanilide et d'autres agents de sulfuration, soit avec les oxalates de paraphénylène diamine, soit enfin avec l'oxanilide et le soufre, ont été absolument infructueux.

NITRATION. — L'acide nitrique fumant dissout ce corps en s'échauffant; par le refroidissement on obtient parfois de longs cristaux qui ne sont autre chose que l'oxalamido lui-même non nitré; si l'on prolonge l'action de la chaleur, il y a nitration partielle, mais, en même temps, dégagement de vapeurs nitreuses et altération de la matière. Il n'en est pas de même avec le mélange sulfonitrique qui donne les dérivés cherchés : on dissout 100 grammes du corps dans 500 centimètres cubes d'acide sulfurique 66° premier blanc; après refroidissement on ajoute par petites fractions 60 à 75 grammes d'acide azotique fumant à 85 0/0 d' AzHO^3 ; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire (on peut aussi activer la réaction en chauffant le mélange à 50°); on précipite par l'eau et on lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité; on obtient ainsi environ 125 grammes d'un corps jaune clair; l'augmentation de poids de ce corps est celle que donnerait un dérivé dinitré; les dosages de l'azote sont d'accord avec ce résultat. Mais les irrégularités des points de fusion (220-260°) et l'action des divers dissolvants montrent qu'on a affaire à un mélange.

Il ne m'a malheureusement pas été possible d'isoler complètement les corps les uns des autres. Une série de lavages à l'acétone et à l'alcool bouillant enlève une petite quantité d'une substance extrêmement fusible; le résidu repris par 100 fois son poids de toluène bouillant se dissout à peu près en totalité; cette solution se sépare en deux portions par le refroidissement. Celle qui reste liquide abandonne, par l'évaporation fractionnée du toluène, des corps dont le point de fusion varie entre 210 et 250° et qui sont évidemment des mélanges : l'analyse les caractérise comme étant tous des dérivés dinitrés; le corps qui se dépose par refroidissement est formé de cristaux octaédriques, très nets, fondant à 285-295°; l'analyse donne des chiffres correspondant aussi à un dérivé dinitré, mais l'examen des produits de réduction qui consistent en

deux diamines montre que c'est une combinaison moléculaire de deux dinitrés isomères.

J'ai cherché longtemps à isoler les deux corps, dont ces premières expériences indiquaient la présence, par dissolution dans le toluène, l'aniline, la nitrobenzine, l'alcool amylique, etc.; j'ai dû y renoncer et je me suis contenté, en définitive, de séparer en deux portions la masse brute provenant de l'action du mélange sulfonitrique; après un lavage à l'alcool chaud qui enlève quelques impuretés fondant très bas, le résidu est repris par cinq à dix fois son poids d'un mélange bouillant de toluène et d'aniline; par le refroidissement on obtient un dépôt formé d'octaèdres et de quelques prismes fondant à 285-300°; la liqueur mère saturée par l'acide chlorhydrique et débarrassée de toluène dépose des produits fondant aux environs de 210-225° et formés surtout de prismes. Les dosages d'azote de tous ces dérivés correspondent à des dinitrés.

Il résulte de ces expériences qu'on a affaire à un mélange de deux dinitrés isomériques fondant l'un aux environs de 210°, l'autre aux environs de 290°; l'étude de leurs produits de réduction prouve l'exactitude de ces données.

Dans les conditions que j'ai signalées, la majeure partie du mélange est formée du corps 210°; on n'obtient pas plus de 30 à 40 0/0 du nitré fondant haut, mais on peut améliorer ce rendement en opérant avec de l'acide nitrique à 40° et de l'acide sulfurique à 60° et en chauffant à 90°.

Les conditions de l'expérience ont été variées de diverses façons sans qu'on ait pu obtenir de dérivé mononitré; si l'on diminue la proportion de l'acide nitrique, on forme les deux dinitrés, une partie de l'oxalamide restant inattaquée.

RÉDUCTIONS DES DÉRIVÉS DINITRÉS. — On opère la réduction des deux dérivés de la même façon :

1 partie de nitré est additionnée de 5 à 6 parties de protochlorure d'étain cristallisé, 5 parties d'acide chlorhydrique et 10 parties d'eau.

On chauffe trois heures à 70-80°, puis on monte à 100° et on maintient cette température pendant trois autres heures; la masse semi-liquide est colorée en jaune orangé foncé et renferme les deux nouvelles bases qu'on peut séparer aisément, grâce à la différence de solubilité de leurs chlorhydrates; on l'étend de deux fois son volume d'eau chaude et on filtre après refroidissement; on lave le résidu à l'eau tiède acidulée au 1/10° par HCl et on suit les pro-

grès de la séparation des deux sels à l'aide des colorations différentes que donne leur dérivé diazoïque avec l' α -sulfo- β -naphtol (sel de Rumpf); quelques gouttes de la solution sont additionnées de nitrite de sodium et versées dans une solution ammoniacale de ce sel; la combinaison azoïque du chlorhydrate soluble est rouge sang vif, celle du chlorhydrate moins soluble est rouge fuchsine; ces deux couleurs étant très distinctes permettent de séparer nettement les deux chlorhydrates si l'on sacrifie les portions intermédiaires.

Traitement du chlorhydrate S (soluble). — Pour éliminer l'étain on précipite la solution par un léger excès d'ammoniaque; on lave, on comprime et on reprend par l'alcool; après évaporation de l'alcool à basse température, la base se dépose; les eaux-mères sont précipitées par l'eau et en donnent une nouvelle portion. On peut aussi enlever l'oxyde d'étain en le dissolvant dans un excès de sulfure de sodium; le résidu est repris par ClH au $1/10^{\circ}$ à 80° et la solution est précipitée par l'ammoniaque. On purifie la base lavée, à la ligroïne, puis par dissolution dans l'éther et l'alcool d'où elle se dépose cristallisée. On l'obtient en longs cristaux par sublimation, mais avec des pertes considérables.

Traitement du chlorhydrate I (insoluble). — Le résidu jaune brun non dissous dans l'épuisement chlorhydrique précédent est traité par de l'eau chlorhydrique à 5 0/0 chauffée à 95° ; il se dissout lentement, mais en somme aisément dans ces conditions; on précipite la solution par l'ammoniaque et on reprend le précipité par l'alcool bouillant; la base cristallise par refroidissement; une seconde cristallisation la fournit absolument pure.

L'expérience a montré qu'il convient de ne pas s'écarter des prescriptions que je viens d'indiquer, à cause de la facile altération de ces produits, sur laquelle je reviens plus loin. C'est du reste la cause pour laquelle les rendements ne dépassent guère 70 0/0 de la théorie.

Les bases S et I sont deux diamines isomériques dérivées de l'oxalamidothiophénol: en effet leurs diazoïques soumis à l'ébullition en présence de l'alcool régénèrent ce corps facile à caractériser par son point de fusion, sa forme cristalline, ses propriétés générales; le dosage total de l'azote et le titrage de l' AzH_2 par le β -naphtol donnent les chiffres correspondant à deux diamines.

A l'état de pureté elles forment de longs cristaux, jaunes, prismatiques, infusibles à $320-340^{\circ}$; elles se subliment partiellement, surtout S, en laissant un abondant résidu charbonneux.

La base I donne avec l'alcool une solution jaune d'une superbe fluorescence verte, qui cristallise avec une extrême facilité, et jusqu'à la dernière goutte du liquide, en houpes accolées par le sommet ; la base S n'est pas fluorescente et a moins de tendances à cristalliser.

Elles sont très solubles dans l'acétone et l'alcool, moins solubles dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone ; elles sont insolubles dans l'eau et la ligroïne. Leurs chlorhydrates sont d'un beau jaune à l'état neutre ; les sels acides sont incolores et leur solution est ramenée au jaune par l'addition d'eau et naturellement par saturation.

Les solutions des deux sont assez altérables ; l'ébullition prolongée des chlorhydrates avec l'eau ou l'alcool les décompose ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme une certaine quantité de composés insolubles.

L'action des réducteurs est également nuisible (elle est plus rapide sur la base S que sur la base I, en raison du peu de solubilité de la dernière) ; l'hydrogène sulfuré, le zinc et l'acide chlorhydrique, la poudre de zinc elle-même, le chlorure d'étain acide en trop grand excès, déterminent la rupture de la double liaison, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; si l'action réductrice est poussée assez loin, on ne retrouve plus du tout de corps diazotables, l'azote ayant passé à l'état d'ammoniaque ; si l'on arrête la réduction au moment où les solutions sont simplement décolorées, on constate qu'elles ne renferment plus trace des bases primitives ; les solutions présentent alors les réactions des ortho- et des métadiamines ; on n'y constate pas la présence de paradiamines ; le dérivé de la base S paraît être une métadiamine, celui de la base I une ortho. Il est donc vraisemblable que la base S elle-même constitue le dérivé métadiamidé et la base I le dérivé orthodiamidé de l'oxalamidothiophénol.

Les deux bases sont des matières colorantes ; elles teignent les fibres animales et le coton non préparé en un très beau jaune, devenant brun par les oxydants ; on peut diazoter ce jaune sur le tissu et le transformer, par copulation avec les amines et les phénols, en diverses autres couleurs. En solution chlorhydrique, elles donnent des diazoïques qui fournissent par copulation des colorants azoïques teignant les fibres animales et le coton non préparé, et dont quelques-uns, le rouge de la base S avec le sel de Rumpf et le bleu de la base I avec l'acide H notamment, sont d'un éclat et d'une pureté remarquables.

Voici la liste des plus intéressants de ces colorants et des agents qui servent à les obtenir :

	Base 8.	Base 1.
p-Naphtol-8-sulfo (sel de Rumpf).....	Rouge garance vif	Rouge fuchsine.
p-Naphtol-6-sulfo	Saumon foncé.	Orseille.
α-Naphtol-4-sulfo (Pirla)	Grenat violacé.	Orseille rouge.
α-Naphtol-3.8-disulfo.....	Fuchsine rouge.	Violet rouge.
p-Naphtol-3.7-disulfo (sel R).....	Fuchsine très rouge.	Orseille.
p-Naphtol-6.8-disulfo (sel J).....	Saumon clair.	Amarante.
α-Naphtylamine-4-sulfo (naphthionique).....	Grenat foncé.	Marron.
α-Naphtylamine-3-sulfo.....	Marron rouge.	Mode clair.
p-Naphtylamine-7-sulfo	Saumon.	Saumon très clair.
p-Naphtylamine-6.8-disulfo (acide G).....	Marron.	—
Le même diazoté et copulé avec naphtol....	Prune.	—
Le même diazoté et copulé avec phénylène-diamine.....	Brun foncé.	—
Amine-α-naphtol-3.6-disulfo (acide H).....	Violet foncé.	Bleu foncé.
Le même diazoté et copulé avec naphtol....	Gris-vert foncé.	Gris.
Le même diazoté et copulé avec phénylène-diamine	Olive.	Olive gris.
p-Amino-α-naphtol-6-sulfo.....	Brun foncé.	Gris foncé.
1.8-Dioxynaphtylène-3.6-disulfo (acide chromotrope)	Violet très rouge.	Violet-bleu foncé.

Ces couleurs résistent assez bien aux acides et aux alcalis, mais elles sont fugaces à la lumière ; elles présentent à ces points de vue les mêmes caractères que les colorants de la déhydrothioto-luidine et les primulines. La double liaison carbonique ne leur donne pas plus de solidité.

(Collège de France, laboratoire de M. Schutzenberger.)

N° 16. — Fermentations provoquées par le pneumobacille de Friedlander ; par M. L. GRIMBERT.

L'action du pneumobacille de Friedländer sur les sucres a été étudiée sommairement par Brieger en 1883. Il constata que les solutions de glucose ou de sucre de canne produisaient, sous son influence, de l'acide acétique avec un peu d'acide formique et de l'alcool éthylique ; il en fut de même avec des solutions de lactate de chaux et de créatine.

En 1891, MM. P. Frankland, A. Stanley et W. Frew (1), repre-

(1) *Journal of chemical Society*, t. 59, p. 253.

nant la question, cherchèrent à établir les équations de ces fermentations par des analyses quantitatives.

Le pneumobacille qui servit à leurs expériences provenait de l'Institut d'hygiène de Berlin, il présentait tous les caractères morphologiques et biologiques attribués à cet organisme.

Les milieux de culture offraient la composition générale suivante :

Sucre fermentescible.....	30
Peptone.....	3
Extrait de viande de Liebig.....	2
Carbonate de chaux.....	10
Eau.....	1000

Ensemencés après stérilisation, ils étaient maintenus à l'étuve à 39° pendant une période de temps qui variait de six à quarante jours.

De même que Brieger, P. Frankland et ses élèves trouvèrent dans les produits de la fermentation du glucose, de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'alcool éthylique.

Si l'on en juge par les nombres qu'ils donnent, la fermentation devait être peu active. En effet, 100 grammes de glucose, après six jours, n'avaient produit que :

Alcool éthylique.....	0,9828
Acide acétique.....	2,4085
Acide formique.....	0,9053
Acide succinique.....	0,0466

Dans une fermentation de mannite, âgée de trente-six jours, et rapportée également à 100 grammes de matière, ils obtinrent :

Alcool éthylique.....	6,766
Acides volatils calculés en acide acétique....	5,269

Les acides volatils étaient constitués en grande partie par un acide gras, de poids moléculaire plus élevé que l'acide acétique, probablement par de l'acide propionique.

Leur mémoire se termine par les conclusions suivantes :

1° Le pneumocoque de Friedländer fait fermenter les solutions de dextrose, saccharose, lactose, maltose, raffinose, dextrine, mannite ;

2° Il ne fait pas fermenter la glycérine ni la dulcité ;

3° Dans les fermentations de dextrose et de mannite, les produits principaux sont l'alcool éthylique et l'acide acétique avec une petite proportion d'acide formique et des traces d'acide fixe, probablement d'acide succinique;

4° Les gaz produits sont l'hydrogène et l'acide carbonique.

Ayant eu entre les mains un échantillon de pneumobacille de Friedländer provenant du laboratoire de M. Roux, à l'Institut Pasteur, j'ai eu l'occasion de constater qu'il faisait fermenter la glycérine, contrairement à l'opinion de M. P. Frankland. J'ai donc repris l'étude des fonctions biologiques de ce microbe et je suis arrivé à des résultats en contradiction complète avec ceux des auteurs anglais.

C'est ainsi que le pneumobacille de l'Institut Pasteur fait fermenter non seulement le glucose, le saccharose, le maltose, le lactose, le raffinose, la dextrine et la mannite, *mais il attaque énergiquement la glycérine et la duloite.*

De plus, les produits de la fermentation *varient avec la nature du sucre employé.* Ce sont l'alcool éthylique, l'acide acétique, l'acide lactique *gauche* et l'acide succinique.

De même que le pneumobacille étudié par Frankland, le nôtre présentait l'ensemble de caractères morphologiques et biologiques attribués au pneumobacille de Friedländer.

Au microscope : petits bacilles très courts, souvent réunis par deux, entourés d'une auréole très nette, même dans les cultures sur gélose et sur bouillon.

Sur gélose : trace épaisse et gluante.

Sur gélatine en piqure : culture dite en forme de clou.

Sur gélatine en plaque : colonies rondes, opaques et blanches en forme de bouton très saillant.

Sur pommes de terre : culture crèmeuse avec production de bulles de gaz. Pas d'indol dans les solutions de peptone, même au bout d'un mois. Coagulation lente du lait.

Inoculé aux souris blanches, celles-ci meurent en vingt-quatre heures et le microbe se retrouve dans le sang avec ses propriétés primitives.

Il est bien entendu que nous nous sommes assurés de la pureté de notre semence par des cultures sur plaques de gélatine.

Afin d'éviter toute influence résultant de l'âge ou de l'éducation de cette semence, nos milieux fermentescibles étaient ensemencés avec quelques gouttes d'une culture sur bouillon, âgée de vingt-quatre heures, provenant elle-même d'une culture sur gélose.

En général, nos solutions sucrées offraient la composition suivante :

Sucre fermentescible.....	3
Peptone sèche.....	2
Eau.....	100
Carbonate de chaux.....	9,5

Réparties à la dose de 500 centimètres cubes dans des ballons d'une contenance voisine du litre, de manière à offrir une large surface à l'action de l'air, elles étaient stérilisées à l'autoclave à 120° pendant un quart d'heure et maintenues ensuite à l'étuve à 36°, après ensemencement.

Le lendemain, la fermentation était active et se traduisait par un abondant dégagement de gaz.

Marche générale des produits de la fermentation.

La fermentation terminée, le liquide est filtré au papier. Une petite quantité est mise à part pour examiner la réaction du milieu, son action sur la liqueur cupropotassique, et pour y effectuer le dosage de la chaux entrée en solution.

Un volume déterminé du reste du liquide est distillé pour recueillir l'alcool formé.

En général, nous avons opéré sur 400 centimètres cubes. Dans une première distillation, nous recueillions 100 centimètres cubes d'un liquide qui offrait toujours une réaction légèrement alcaline. Ces 100 premiers centimètres cubes, additionnés d'une trace d'acide tartrique pour neutraliser l'alcalinité, étaient distillés de nouveau et l'on recueillait 50 centimètres cubes. Cette dernière portion était soumise successivement aux épreuves du compte-goutte d'après la méthode de M. Duclaux (1), de l'alcomètre, et de la réaction de l'iodoforme.

Aux 300 centimètres cubes, résidu de la distillation, on ajoutait 100 centimètres cubes d'une solution d'acide oxalique, de manière à rétablir le volume primitif et à mettre les acides en liberté en précipitant la chaux.

On prélevait alors 110 centimètres cubes du liquide filtré pour les soumettre aux distillations fractionnées, d'après la méthode de M. Duclaux, dans le but de déterminer la nature des acides volatils (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. 13, et *Annales de l'Institut Pasteur*, avril 1895.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. 3, et *Annales de l'Institut Pasteur*, juillet 1895.

Le reste était évaporé à consistance sirupeuse, puis agité avec de l'éther.

L'éther distillé laissait un résidu tantôt sirupeux, tantôt cristallisé tantôt offrant un mélange de cristaux dans un liquide sirupeux.

Dans le cas d'un liquide sirupeux, il nous fut facile de nous assurer que nous étions en présence d'acide lactique *gauche* donnant un sel de zinc déviant à *droite* le plan de la lumière polarisée.

Les cristaux étaient formés par de l'acide succinique caractérisé par son point de fusion (180°), par sa transformation en anhydride succinique en se sublimant et par l'action de ses sels neutres solubles sur le perchlorure de fer.

A cette marche générale, nous joindrons comme exemple l'étude d'une fermentation de mannite, ce qui nous permettra d'en comparer les résultats avec ceux fournis par Frankland pour une fermentation analogue.

Une solution de mannite pure à 3 0/0, faite dans les conditions décrites plus haut, estensemencée le 25 mai 1895 et examinée le 2 juillet suivant, soit 38 jours après.

1° *Réaction.* — Le liquide offre une réaction alcaline, il n'a aucune action sur la liqueur cupropotassique.

2° *Dosage de la chaux.* — 10 centimètres cubes sont traités à l'ébullition par un léger excès d'oxalate d'ammoniaque. Le lendemain l'oxalate de chaux recueilli est transformé en chaux vive que l'on pèse. Poids de CaO , 0,049; soit 0,490 pour 100 centimètres cubes.

3° *Dosage de l'alcool.* — 350 centimètres cubes sont distillés comme il a été dit plus haut, de manière à recueillir 50 centimètres cubes.

Le liquide distillé donne la réaction de l'iodoforme; à l'alcoomètre, il marque $3^{\circ},5$ à 19° , soit $3^{\circ},1$ à 15° ; au compte-gouttes Duclaux, il donne 120 gouttes à 21° , soit 3° à 15° . La concordance est donc parfaite.

L'alcool obtenu est bien de l'alcool éthylique. Les 3 0/0 en volume représentent en poids ($3 + 0,8$) $2^{\text{r}},40$. C'est le titre des 50 centimètres cubes distillés, par conséquent ces 50 centimètres cubes renferment $1^{\text{r}},20$ d'alcool fourni par la distillation de 350 centimètres cubes de la liqueur primitive. Celle-ci renfermait donc 0,342 d'alcool éthylique par 100 centimètres cubes.

4° *Dosage des acides volatils.* — La liqueur primitive, débarrassée de l'alcool par distillation, est ramenée au volume primitif par addition d'une solution d'acide oxalique.

110 centimètres cubes du liquide filtré sont distillés d'après la méthode de M. Duclaux.

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus :

	α .	β .	A.	Théorie pour $C^2H^4O^2$.
1.....	8.8	8.8	7.6	7.4
2.....	9.2	18.0	15.6	15.2
3.....	9.6	27.6	24.0	23.4
4.....	9.9	37.5	32.6	32.0
5.....	10.3	47.8	41.6	40.9
6.....	11.0	58.8	51.2	50.5
7.....	11.5	70.3	61.2	60.9
8.....	12.8	83.1	72.3	71.9
9.....	14.4	97.5	84.9	84.4
10.....	17.3	114.8	100.0	100.0

Dans ce tableau, nous rappellerons que la colonne α représente pour chaque prise de 10 centimètres cubes le nombre de centimètres cubes d'eau de chaux nécessaires pour saturer l'acide passé à la distillation.

La colonne β donne le total de l'eau de chaux employée dans les 1, 2, 3...8, 9, 10 premières prises.

La colonne A contient le rapport à la quantité totale d'acide passé à la distillation des quantités d'acides passés dans les 10, 20, 30, 40, premiers centimètres cubes. Enfin, la dernière colonne contient les mêmes rapports déterminés pour l'acide acétique.

Comme on le voit, l'accord aussi parfait que possible entre les chiffres de cette dernière colonne et ceux de la colonne A, montre que l'acide volatil formé pendant la fermentation de la mannite, est de l'acide acétique seul, sans mélange d'autres acides volatils.

Or, l'inspection de la colonne β nous montre qu'il nous a fallu 114^{cc},8 d'eau de chaux pour saturer les 100 centimètres cubes passés à la distillation.

D'après le titre de notre eau de chaux, ces 114^{cc},8 représentent 0,280 d'acide acétique, et M. Duclaux ayant démontré que la quantité d'acide acétique qui passe ainsi à la distillation, est égale aux 80 centièmes de la quantité totale contenue dans les 110 centimètres cubes introduit dans le vase à distiller, une simple proportion nous donnera la quantité réelle d'acide renfermée dans la liqueur primitive.

Cette quantité répond ici à 0,318.

Dosage des acides fixes.

Le reste du liquide est traité comme nous l'avons dit dans la marche générale.

L'éther distillé laisse un résidu sirupeux très acide, dont la solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. On le transforme en sel de zinc. Celui-ci cristallise facilement. Une solution renfermant 6^{sr},73 de sel sec pour 100 centimètres cubes, donne au polarimètre Laurent une déviation à droite de + 0°,44' = 0°,733 pour un tube de 2 décimètres.

$$[\alpha]_D = \frac{0,733 \times 100}{2 \times 6,73} = + 5°,44.$$

Le pneumobacille de Friedländer a donc transformé la mannite en alcool éthylique, acide acétique et acide lactique gauche.

Nous venons de voir que la quantité de chaux entrée en solution était de 0,490 par 100 centimètres cubes. Les 0,318 d'acide acétique représentent 0,418 d'acétate de chaux, soit 0,148 CaO.

La différence 0,490 — 0,148 = 0,342 représente la chaux combinée à l'acide lactique, ce qui correspond à 1,099 d'acide lactique.

En résumé, 3 grammes de mannite, en solution dans 100 centimètres cubes d'eau, ont donné au bout de trente-huit jours :

Alcool éthylique.....	0,342
Acide acétique.....	0,318
Acide lactique gauche.....	1,099

Rapportons ces chiffres à 100 grammes de mannite et comparons-les avec ceux de Frankland.

	Durée de la fermentation.	
	38 jours.	36 jours.
Alcool éthylique.....	11,40	6,766
Acide acétique.....	10,60	5,269
Acide lactique gauche.....	36,63	0,000
	58,63	12,035
		(P. Frankland).

Afin d'éviter des répétitions inutiles, nous résumerons nos expériences dans le tableau suivant. Les chiffres se rapportent à 100 grammes de substances soumises à la fermentation.

	durée de la fermen- tation.	ALCOOL éthylique.	ACIDE acétique.	ACIDE lactique gauche.	ACIDE succinique.	POUVOIR ROTATOIRE du lactate de zinc.
Glucose	30 jours	traces	11 ^r 06	58 ^r 48	0	$[\alpha]_D = + 5,81$
Galactose	10 —	7 ^r 66	16,60	53,33	0	$= + 5,04$
Arabinose	68 —	0	36,13	49,93	0	"
Mannite	38 —	11,40	10,80	36,63	0	$= + 5,44$
Dulcite	5 —	29,33	9,60	0	21 ^r 63	"
Glycérine	30 —	16,66	19,70	45,53	0	$= + 5,82$
Saccharose (1)	60 —	traces	29,53	+	+	$= + 5,30$
Lactose (2) A	24 —	16 ^r 66	30,66	traces	26,76	"
— B	13 —	15,00	19,53	traces	30,73	"
— C	16 —	13,33	21,36	traces	23,16	"
Maltose (1)	68 —	traces	35,33	+	+	"
Dextrine	12 —	(2) mélanges d'alcools sup.	10,13	0	13,96	"
Pommes de terre (4)	68 —	0	+	0	+	"

Remarques. — 1. La présence simultanée de l'acide succinique et de l'acide lactique dans la même fermentation ne nous ayant pas permis d'effectuer le dosage de ces deux substances, nous nous sommes contentés d'indiquer leur présence par le signe +.

2. Les solutions de lactose A et B ont été faites dans les conditions ordinaires; dans la solution C, au lieu de dissoudre le sucre dans de l'eau peptonisée à 2 0/0, nous avons fait usage du liquide salin suivant (1) qui contient seulement 0,25 0/0 de peptone.

Phosphate d'ammoniaque	0.40
Sulfate de magnésie	0.40
Phosphate de potasse	0.20
Sulfate d'ammoniaque	0.20
Nitrate de potasse	0.20
Peptone sèche	2.50
Eau	1 lit.

L'influence de la quantité de peptone peut donc être ici considérée comme nulle.

3. Le dosage de l'alcool extrait de la fermentation de dextrine montre qu'on se trouve en présence d'un mélange. En effet, tandis que le compte-gouttes accuse 3°, l'alcoomètre ne marque que 0°,5.

La petite quantité dont nous disposions ne nous a pas permis de déterminer la nature de ce mélange.

(1) L. GRIMBERT, Fermentation anaérobie produite par le *bacillus orthobutylicus* (Ann. de l'Institut Pasteur, t. 7, p. 359; 1893).

4. L'action du pneumo-bacille de Friedländer sur l'amidon méritant une étude spéciale que nous réservons pour un prochain mémoire, nous nous sommes contentés d'examiner une fermentation de tranches de pommes de terre en présence de carbonate de chaux, au point de vue qualitatif seulement.

Les cellules de la pomme de terre ne renfermaient plus d'amidon colorable en bleu par l'iode, mais de l'amylo-cellulose capable de se transformer en amidon soluble quand on la chauffe vers 100° en présence de l'eau.

Résumé et conclusions. — 1° Les produits de la fermentation provoquée par le pneumo-bacille de Friedländer sont : 1° l'alcool éthylique ; 2° l'acide acétique ; 3° l'acide lactique gauche ; 4° l'acide succinique ;

2° Mais tandis que le glucose, le galactose, l'arabinose, la mannite et la glycérine donnent de l'acide lactique gauche à l'exclusion de l'acide succinique, le saccharose, le lactose et le maltose donnent à la fois de l'acide succinique et de l'acide lactique gauche, et la dulcité, la dextrine et les pommes de terre ne produisent que de l'acide succinique sans traces d'acide lactique ;

3° L'acide acétique a été rencontré dans toutes les fermentations à l'état pur, sans mélange d'acide formique ou d'acide propionique ;

4° L'alcool éthylique, moins abondant que les autres corps formés, fait quelquefois défaut comme dans les fermentations de pommes de terre ou d'arabinose, ou bien n'existe qu'à l'état de traces dans les fermentations de glucose, de saccharose ou de maltose.

Dans les fermentations de dextrine il est mélangé à une petite quantité d'alcools supérieurs.

5° Nous insisterons particulièrement sur les produits de la fermentation de la mannite et de la dulcité.

Le premier de ces deux isomères fournit de l'acide *lactique gauche*, tandis que la dulcité ne donne que de l'acide *succinique*.

Nous avons donc devant les yeux l'exemple rare d'un ferment donnant des produits variables avec la nature du sucre qu'il détruit.

Nous pensons qu'il serait prématuré de chercher à établir un rapprochement quelconque entre la fonction chimique ou la formule de constitution des hydrates de carbone employés dans nos recherches et les produits de leur fermentation ; toutefois, nous ferons remarquer que l'acide lactique gauche a été fourni exclusivement par les hydrates de carbone possédant la fonction alcool (à l'exception de la dulcité) quel que soit le nombre de leurs atomes de carbone ; que les sucres en C¹² ont donné un mélange d'acide lactique

et d'acide succinique, et que les hydrates de carbone d'un poids moléculaire élevé (amidon, dextrine, etc.), ont donné seulement de l'acide succinique.

Si nous comparons maintenant nos résultats avec ceux des auteurs anglais, nous voyons qu'ils diffèrent entre eux aussi bien par la nature des produits obtenus que par la quantité de ces produits; de plus, tandis que le microbe de Frankland ne fait fermenter ni la glycérine ni la dulcité, le nôtre les attaque avec énergie.

Il faut donc en conclure qu'il existe au moins deux pneumocoques de Friedländer, morphologiquement semblables mais différant profondément entre eux par leurs actions fermentatives. Aussi, dorénavant, chaque fois que l'on rencontrera une bactérie présentant tous les caractères du pneumobacille de Friedländer, il faudra vérifier son action sur la glycérine ou sur la dulcité afin de l'identifier, soit avec l'organisme de Frankland, soit avec celui que nous avons étudié.

(Travail fait au laboratoire de M. Duclaux, à l'Institut Pasteur.)

N° 17. — Sur les altérations spontanées du lait et sur celles que la cuisson lui fait subir ; par M. A. BÉCHAMP.

INTRODUCTION.

Il est couramment admis, aujourd'hui même, que le lait est naturellement inaltérable ; que son aigrissement et sa coagulation, les formes vulgaires de son altération, n'ont pas d'autre cause que les *germes*, que l'air contiendrait depuis l'origine des choses, lesquels, y pénétrant furtivement, s'y développeraient en ferments appelés microbes ; que le lait qui a été cuit, à un degré de chaleur assez élevé, pendant un temps suffisant, est *stérilisé*, c'est-à-dire que les germes qui s'y étaient introduits ont été tués ; que le lait ainsi traité garde *son odeur, sa saveur et toutes ses qualités*, bref n'a subi aucune transformation du fait de la cuisson ; que la *conservation* du lait cuit est *parfaite*, à condition que l'*oxygène* en ait été *expulsé*, dit l'un ; que l'*air* au contact duquel on l'abandonne soit *pur*, dit l'autre.

En résumé, on admet que la chaleur n'a d'autre effet que de tuer les germes et les microbes que le lait pourrait accidentellement contenir ; ne faisant subir aucune transformation à aucun des composants du lait, le lait cuit restant identique au lait tel que la mulsion le fournit. Et on n'admet, en aucune façon, que le lait contienne naturellement l'agent qui est la cause de son altération.

Il y avait là deux questions distinctes : celle concernant l'inaltérabilité ou l'altérabilité naturelle du lait et celle concernant l'action possible de la chaleur sur l'un quelconque ou sur plusieurs de ses composants. J'ai été amené à étudier successivement ces deux questions et à les résoudre dans un sens opposé à celui qui a prévalu. De nouvelles recherches, longtemps continuées, soit pour développer, soit pour défendre de plus anciennes, m'ont de plus en plus persuadé que l'on se trompait et engageait la science dans une fausse direction.

La première question s'est posée à une époque, déjà éloignée, où le lait, quel que fût le mammifère producteur, n'était considéré que comme un simple mixte physico-chimique, une émulsion comparable à une émulsion factice dont le fromage serait l'agent émulsionnant. C'est encore l'opinion généralement reçue.

La seconde ne put être posée que beaucoup plus tard, lorsque j'eus fait connaître la véritable nature de la caséine et des autres matières albuminoïdes du lait, ainsi que leur état de combinaison dans le produit de la mulsion, en même temps que sa véritable constitution histologique, etc. Ce travail d'analyse a eu pour résultat la démonstration qu'il y a des laits à caséine et des laits sans caséine et, enfin, que le lait d'une espèce animale diffère de celui d'une autre espèce non seulement par la nature de ses matières albuminoïdes, mais par les propriétés de ses éléments anatomiques.

La première question a pu être étudiée et même résolue, en deux sens différents et contradictoires, sans connaître la véritable nature et composition du lait. Les chimistes d'avant Lavoisier, comme Macquer, et les postlavoisiériens, depuis Fourcroy, Thénard, Liebig, Frémy, Pelouze, jusques et y compris M. Berthelot et M. Pasteur (il est nécessaire d'en faire la remarque), qui admettaient, sans difficulté, l'altération spontanée des matières organiques en général, des végétales et des animales, notamment des matières albuminoïdes, ne doutaient pas que le lait s'altérât spontanément, sans le concours des germes, par conséquent : tout au plus, avec Gay-Lussac et Liebig, admettaient-ils une certaine intervention de l'oxygène de l'air comme nécessaire.

La croyance à l'altérabilité spontanée n'empêcha pas les tentatives pour la conservation des matières organiques et du lait. Appert l'essaya en appliquant la méthode qui porte son nom. Et on sait que Gay-Lussac expliquait certains succès d'Appert par l'absorption de l'oxygène de l'air pendant la cuisson ; cependant, malgré cela, pour conserver plus longtemps le lait, il le faisait bouillir

tous les jours. Donné, au contraire, parvenait à empêcher le lait de se cailler pendant quinze jours en le maintenant à la température de la glace fondante.

Dans le temps que Donné expérimentait, Schwann, reprenant l'ancienne hypothèse des *germes* de l'air, invoquée par Spallanzani pour expliquer le succès de certaines expériences de génération spontanée, faisait cuire les matières fermentescibles, calcinait l'air pour tuer les germes et empêcher la fermentation. D'autres expérimentateurs opéraient comme Schwann, mais en calcinant l'air à une plus haute température ; d'autres enfin remplacèrent la calcination de l'air par sa filtration à travers une longue colonne de coton. Mais ces divers procédés de l'ancienne méthode de coction, appliqués au lait, ne l'empêchaient pas de se cailler presque aussi vite que le lait non cuit, malgré la calcination préalable de l'air. Et si, dans leurs expériences, Dusch et Gmelin, par la coction seule, où la disparition de l'oxygène de l'air était constatée, observaient que le lait ne se caillait point, ils en citèrent d'autres où, sans se cailler, il subissait un autre genre d'altération. Les premières, disaient-ils, sont favorables à Schwann, c'est-à-dire à l'hypothèse des germes de l'air ; les secondes, à Liebig, c'est-à-dire à l'hypothèse de l'influence de l'oxygène.

Enfin, Schröder, revenant sur les expériences qu'il avait faites avec Dusch, constatait que, tandis que certaines substances organiques bouillies se conservaient inaltérées dans l'air filtré sur le coton, le lait bouilli se caillait toujours inmanquablement dans les mêmes conditions ; il en vint ainsi à renoncer à l'explication par les germes de l'air et à imaginer une certaine influence, qu'il appella « inductive », de l'air que la filtration sur le coton ne supprimait pas. « Influence inductive » ! qu'était-ce autre chose qu'une explication par les causes occultes ?

La question en était là en 1857.

L'hypothèse des germes de l'air, abandonnée, n'avait plus aucun défenseur ; au contraire, l'année suivante, la génération spontanée sera invoquée pour expliquer la naissance des ferments et l'altération des matières organiques.

Comment donc cette hypothèse a-t-elle paru si bien vérifiée que, deux ans après, l'existence des germes a été admise comme certaine et évidente par le savant même qui, la veille, n'y croyait pas ? Si certaine et évidente qu'il en vint et qu'on en vint après lui, par une généralisation à outrance, à expliquer par les germes de l'air les altérations non seulement du lait, mais de toutes les substances organiques, des principes immédiats comme des substances végé-

tales et animales naturelles, pour aboutir, relativement à la génération spontanée, aux explications de Spallanzani et, relativement aux maladies, au système des germes morbides préexistants imaginé au xvii^e siècle par le P. jésuite Kircher !

La réponse mérite la plus sérieuse attention ; voici pourquoi : c'est que si l'on ne s'avisa point, auparavant, de rechercher ou de savoir si le lait et d'autres substances organiques, ou dites organiques comme lui, telles que le sang, la viande, l'urine, ne contiendraient pas en eux-mêmes la cause virtuelle de leur altération après leur issue de l'organisme, en revanche, après avoir prématurément, intempestivement généralisé le rôle des germes de l'air ambiant, sans même les bien connaître et en ignorant l'origine, on en est venu, systématiquement, à nier l'existence de cette cause lorsqu'elle eut été incontestablement démontrée.

Eh bien, les *germes* de l'air, qui ne sont pas ce que l'on croit, non seulement ne sont pas la *cause*, mais ne sont *pour rien* dans l'aigrissement, la coagulation et certaines autres altérations du lait ; et ces germes ne sont pas non plus la cause de certaines altérations spontanées, c'est-à-dire naturelles, du sang, de la viande ou de l'urine ; ils en peuvent déterminer ou provoquer de spéciales, tout à fait distinctes de celles-là ; mais ils ne sont jamais la cause déterminante de celles que j'ai appelées naturelles, lesquelles ne se manifestent pas moins dans l'air le mieux calciné ou le mieux filtré sur le coton.

Ce sont ces grandes vérités, que mes premières études sur le lait m'ont permis de mettre en évidence, que je me propose de faire mieux ressortir dans ce travail et que je convie les chimistes à méditer pour, en les vérifiant, les faire enfin reconnaître par les physiologistes et par les médecins. Ils y trouveront encore une source féconde de découvertes.

Sans doute, ce travail, qui touche de si près à ce qu'il y a de plus délicat et de plus important en biologie, pourrait être considéré comme plus spécialement d'ordre physiologique ; mais il n'en est pas moins tout de chimie par ses relations avec les questions de fermentation. C'est que les fermentations qui, par l'agent transformateur de la matière, sont aussi du ressort de la physiologie, sont essentiellement du domaine de la chimie pure. En fait, leur étude a d'abord été abordée scientifiquement par Lavoisier, par un physicien et ensuite par les chimistes. La chimie, science maîtresse, seule pouvait les résoudre. Les physiologistes qui s'en sont occupés ensuite, guidés par leurs principes, ont obscurci les vérités acquises pour avoir mal compris et plus mal interprété les phénomènes et

les faits. Alors il est arrivé que certains chimistes, Berzélius et Liebig entre autres, entraînés dans une fausse direction, ont fini par les mal comprendre à leur tour, expliquant par des causes occultes ce qui s'explique par l'observation de la nature. C'est que les faits et les phénomènes de chimie biologique n'ont pas, en général, le genre de simplicité des faits et des phénomènes de la chimie pure, ni leur netteté mesurable. Ils ont quelque chose de fatal et de contingent à la fois, qui tient à ce que l'agent transformateur et producteur des phénomènes est plus sensible à l'influence des conditions physiques et de milieu, laquelle est bien plus grande et plus variable sur les manifestations de son activité que sur les agents de la chimie ordinaire.

De là des difficultés de plus d'un genre qui permettent d'expliquer comment les mêmes faits d'expérience ont pu être diversement interprétés par des savants également distingués. De là aussi naquirent des questions mixtes, embarrassantes, qui ont soulevé des problèmes d'autant plus intéressants qu'ils ont paru indéterminés et susceptibles de plusieurs solutions : je les signalerai en montrant comment l'indétermination n'était qu'apparente et qu'ils ne comportaient vraiment qu'une seule solution quand on savait écarter les complications et les accidents. Il n'y a pas jusqu'à l'amphibologie du langage qui ne vint ensuite compliquer les questions.

L'étude attentive des circonstances et des conditions dans lesquelles peuvent se produire les altérations du lait m'ont permis de lever ces difficultés et de faire la part de ce qui revient aux germes et de ce qui revient au lait lui-même et aux autres matières organiques naturelles, animales et végétales dans le phénomène de l'altération. Je suis ainsi arrivé, comme je le disais plus haut, à démontrer que les germes de l'air ne sont pour rien dans les altérations connues, l'aigrissement et la coagulation du lait, que les anciens regardaient avec raison comme spontanées.

La plus grande difficulté était de démontrer cette innocuité, car il est impossible de prouver que pendant la milsion, quelque germe de l'air ambiant, ou adhérent aux pis de la vache, aux mains de la trayeuse, n'était pas tombé dans le lait ; d'autant plus impossible que l'on ne sait pas même décrire un germe de l'air et que l'on confond sous le nom de microbe des choses très différentes, dont les unes sont appelées de ces mots à signification amphibologique vague de microbe et de germe.

En répondant à la question que je posais : « Comment l'hypothèse des germes de l'air a été si bien vérifiée que la démonstra-

tion n'a plus laissé de doute », je dirai comment cette vérification m'a successivement conduit à découvrir le moyen de réduire à zéro l'influence de ces germes dans les expériences faites au contact de l'air; à distinguer les principes immédiats, c'est-à-dire les *matières organiques au sens chimique*, des *matières organiques naturelles, végétales et animales*, c'est-à-dire des *matières organiques au sens physiologique* : distinction nécessaire qui, à son tour, m'a fait découvrir les *microzymas*, dont la présence dans les *matières organiques au sens physiologique* explique leur altérabilité spontanée. Enfin, la découverte des *microzymas* du lait m'a conduit à l'étude des altérations de ce liquide; et la critique des expériences et des résultats m'a fait découvrir la véritable composition chimique et constitution histologique non seulement du lait de vache, mais de plusieurs autres espèces de lait, ce qui a permis d'étudier les altérations que la cuisson fait subir aux laits.

Mais il y a quelque chose de plus, qui domine l'ensemble de ces études : c'est que la découverte des *microzymas*, lesquels, au fond, constituent une nouvelle et singulière catégorie d'organismes vivants, m'a conduit à celle de la véritable nature et origine de ce que l'on appelle les *germes* de l'air; bref à donner ainsi à la vérification apparente de l'hypothèse originelle sa véritable et définitive signification, savoir : qu'il n'y a pas plus de panspermie préexistante pour les ferments qu'il n'y en a pour les autres êtres de la Création. Lorsque cela sera compris, on admettra comme incontestable l'altération spontanée du lait comme de toutes les autres *matières organiques au sens physiologique*. C'est pour cela et pour plus de clarté que quelques développements, devenus nécessaires, donneront à ce mémoire, plus d'étendue que je n'aurais voulu lui donner.

Le mémoire est divisé en trois parties :

Vérification de l'hypothèse des germes de l'air. Distinction de la matière organique au sens chimique de la matière organique au sens physiologique. Les *microzymas*; la nature et l'origine véritable de ce qu'on appelle germes de l'air;

Les *microzymas* et les altérations spontanées du lait;

Les altérations du lait par la cuisson.

I. — *Vérification de l'hypothèse des germes de l'air. Distinction de la matière organique au sens chimique de la matière organique au sens physiologique. Les microzymas; la nature et l'origine véritable de ce qu'on appelle les germes de l'air.*

Il convient de rappeler qu'en 1857 l'hypothèse, presque sécu-

laire des germes de l'air n'avait plus de défenseur et que l'on ne croyait pas au bien fondé de l'opinion des savants qui l'avaient soutenue.

Voici l'histoire de sa vérification et la circonstance qui la provoqua :

En l'année 1854, celle où j'ai commencé à m'occuper des fermentations, on croyait si bien à l'altérabilité spontanée des matières organiques en général, on tenait si peu de compte de l'organisation, on se préoccupait si peu de l'hypothèse des germes de l'air, on regardait si bien du même point de vue le sang, la viande, l'urine, une dissolution de matière albuminoïde ou d'un principe immédiat quelconque, le lait, que même la dissolution aqueuse du sucre de canne était réputée spontanément altérable à la température ordinaire.

Certaines recherches sur les transformations de la matière amylacée et les considérations qu'elles m'avaient suggérées me conduisirent à m'occuper de la prétendue transformation spontanée de l'eau sucrée. Je ne pouvais croire qu'une réaction chimique qui aboutit à un dédoublement par hydratation, laquelle ne se produit très rapidement que sous l'influence d'acides puissants avec le concours de la chaleur et plus lentement à la température ordinaire, puisse se produire à basse température sans une cause provocatrice.

Je résolus de savoir à quoi m'en tenir et, en vertu des considérations dont je parlais, des dissolutions titrées de sucre de canne pur dans l'eau distillée seule ou additionnées de chlorure de zinc, de chlorure de calcium fondus, furent abandonnées à elles-mêmes, en vases clos, aux températures variables du climat de Strasbourg, du 16 mai 1854 au 3 février 1855. Or, à la fin, il se trouva que, dans les liqueurs additionnées de chlorure de zinc ou de chlorure de calcium, le sucre de canne était resté inaltéré; il n'y avait pas même eu tendance à l'interversion, car le pouvoir rotatoire n'avait pas varié. Dans la solution aqueuse, au contraire, la rotation du plan de polarisation avait passé de $+23^{\circ},88$, déviation initiale, à $+7^{\circ},8$. Il y avait donc interversion, laquelle, quoique seulement partielle, me parut être, alors, une confirmation de la croyance commune. Mais, j'avais noté qu'une *moisissure* existait dans la solution et point dans celles additionnées des deux chlorures (1).

Cependant, c'est l'observation de la présence d'une moisissure dans l'eau sucrée s'intervertissant qui devait être l'occasion de la

(1) *Comptes rendus*, 19 février 1855.

vérification de l'hypothèse des germes de l'air et de la faire passer dans l'ordre des faits démontrés.

Pour comprendre comment je me suis borné à signaler l'existence de la moisissure et conclure à l'interversion spontanée, il faut remonter à 1855. A cette époque, on ne connaissait en fait de ferment figuré que la levure de bière, encore la plupart des savants niaient qu'elle agissait en tant que vivante. Quant à la fonction des moisissures, on n'en savait rien ; si bien que lorsque j'eus démontré qu'elles étaient les agents de l'interversion et des ferments, on le nia.

C'est en réfléchissant aux diverses circonstances de l'expérience que j'en vins à poser les questions suivantes :

Pourquoi le sucre ne s'intervertit-il pas dans les liqueurs additionnées des deux chlorures ? Et pourquoi les moisissures y sont-elles absentes ?

La moisissure apparue dans la dissolution du sucre dans l'eau pure ne serait-elle pas l'agent de l'interversion et ne serait-elle pas un ferment ?

Ne serait-il pas possible d'empêcher l'apparition de la moisissure par quelque autre agent que les deux chlorures ? De façon qu'il serait démontré que les solutions aqueuses du sucre de canne sont vraiment naturellement inaltérables ?

Mais alors d'où viennent les moisissures et par quel mécanisme opèrent-elles l'interversion ?

Pour les résoudre, après quelques essais préliminaires, j'ai institué de nouvelles expériences dont quelques-unes ont duré du 25 juin 1856 au 5 décembre 1857. Elles avaient été préparées dans les mêmes conditions que celles de l'année 1854, avec du sucre de canne très pur en solutions titrées, et au contact de l'air commun. Et, pour juger de l'influence personnelle des sels sur l'interversion et sur l'apparition de la moisissure, certaines de ces dissolutions sucrées contenaient dans 100 centimètres cubes, une quantité de ces sels cristallisés et purs proportionnelle à 10 grammes de nitrate de potasse. Certaines autres, au contraire, contenaient seulement une petite quantité, soit d'acide arsénieux, de bichlorure de mercure ou de créosote. Et chacune de ces dissolutions était abandonnée en vase clos au contact d'un petit volume d'air commun. Enfin, pour juger de l'influence de ce petit volume d'air laissé au contact des liqueurs, une série de vases pleins de la même dissolution sucrée, sans y laisser une trace d'air, fut pareillement abandonnée à elle-même.

Le tableau suivant donne l'idée des résultats obtenus :

SUCRE DE CANNE dans les dissolutions suivantes.	DÉVIA- TION initiale 23 juin 1856.	DÉVIA- TION 13 juillet 1856.	DÉVIA- TION 26 nov. 1856.	DÉVIA- TION 19 mars 1857.	DÉVIA- TION 23 juillet 1857.	DÉVIA- TION 5 déc. 1857.
Eau distillée.....	+22.03	+21.89	+16.6 a	+15.84	+10.3	+ 1.5
Eau et acide arsénieux.....	+22.04	+21.65	+12.24 b	+10.80	+ 7.2	+ 0.7
Eau et bichlorure de mercure...	+22.03	+22.00	+21.0	+22.03	+22.04	+22.1
Eau et créosote	+22.03	+22.00	+22.1	+22.20	+22.20	+22.2
Eau et sulfate d'alumine	+22.02	"	+ 0.7 c	"	+ 7.2	+ 0.72
Eau et nitrate de potasse.....	+22.05	+21.6	- 3.0 d	"	"	"
Eau et phosphate de soude.....	+20.23	+19.6	- 9.7 f	"	"	"
Eau et carbonate de potasse....	+20.00	+20.0	+20.0	"	+20.2	"
Eau et oxalate de potasse.....	+21.00	+21.0	+21.0	"	+12.0 e	- 0.04

(a, b, c, d, f), moisissure. — (g), léger dépôt.

La lecture de ce tableau est très instructive. Elle apprend que si le carbonate de potasse, sel neutre à réaction alcaline, comme le chlorure de zinc, neutre à réaction acide, et le chlorure de calcium, sel neutre saturé, a empêché l'interversion, il a empêché en même temps l'apparition de la moisissure. D'autres sels, au contraire, ont hâté l'interversion, et il est digne de remarque que le phosphate de soude, neutre à réaction alcaline, a été plus actif que le nitrate de potasse, neutre et saturé, et celui-ci plus actif que le sulfate d'alumine, neutre à réaction acide; c'est que c'est dans la solution phosphatée que la moisissure a été la plus abondante, et peut être d'espèce particulière. Il convient de remarquer l'oxalate de potasse et la mention « léger dépôt » au lieu de moisissure.

Il y a donc des sels qui empêchent l'interversion et l'apparition des moisissures; d'autres, au contraire, favorisent l'une et l'autre.

Quant à l'acide arsénieux, au bichlorure de mercure et à la créosote, ajoutés en vue d'empêcher l'apparition de la moisissure, le premier n'a pas répondu à mon attente, la moisissure a apparu et l'interversion a été plus rapide que celle de la solution sucrée sans addition; j'ai cru à l'influence de l'acidité de cet acide; on verra qu'il n'en est rien, ce qui fournira l'occasion d'une confirmation de la théorie qui se dégage de ces expériences. Il en a été autrement de la créosote et du sublimé ajoutés à très petites doses : *ces deux substances ont empêché absolument et l'interversion et l'apparition de la moisissure.* Et l'efficacité de la créosote a été telle, qu'une dissolution sucrée, additionnée d'acide arsénieux, n'a pas moisi, ne s'est pas intervertie en l'additionnant en même temps de créosote. De même, les dissolutions de sucre de canne, additionnées de certains

sels, qui laissent si facilement apparaître des moisissures, étant préalablement créosotées, ne moisissent et ne s'intervertissent plus.

Mais l'eau sucrée ne moisit pas, ne s'intervertit pas dans une circonstance très digne d'attention. J'ai cité une série où les flacons absolument pleins d'eau sucrée, c'est-à-dire sans y laisser d'air, avaient été abandonnés à eux-mêmes. Eh bien, du 17 mars 1857 au 5 décembre, la rotation imprimée au plan de polarisation, qui était de $+24^\circ$ au début, se trouva le même à la fin.

Or, ayant ouvert deux des flacons dans l'intervalle pour connaître l'état de la dissolution et ayant laissé de l'air dans ces flacons, des moisissures s'y développèrent et l'interversion se manifesta par la diminution de la rotation.

Mon but était atteint ; j'avais démontré que l'eau sucrée ne s'altérerait pas spontanément, comme on le croyait, et j'avais trouvé la cause altératrice.

Les résultats et le Mémoire où j'en déduisais les conséquences, ont été communiqués à l'Académie des sciences à la fin de 1857 (1). Le mémoire a été publié *in extenso* en 1858 (2), sous ce titre : « De l'influence que l'eau pure ou chargée de divers sels exerce à froid sur le sucre de canne » lequel, à peu près le même que celui de la Note de 1855, exprime clairement le but que je me proposais. Mais après avoir exposé les résultats, j'en déduisis les conséquences ; et ces déductions, répondant aux questions que je m'étais posées après les expériences de 1854, sont les suivantes, qu'il importe de consigner ici.

Après avoir constaté les deux genres d'influence des sels, les uns empêchant l'interversion et l'apparition des moisissures, les autres favorisant l'une et l'autre, chacun selon son espèce, la moisissure étant plus abondante que dans les expériences avec l'eau seule, je demandais d'où vient la moisissure ! Voici textuellement la réponse :

« Depuis longtemps, disais-je, j'enseigne, à la suite de M. Dumas, qu'à chaque fermentation répond un ferment particulier. Mais était admis qu'il fallait qu'une substance azotée, de nature protéique, se trouvât en présence de la substance fermentescible, pour que le ferment propre à l'accomplissement du phénomène, certaines conditions de température et de milieu étant remplies, se développât. C'est ainsi que, d'après les expériences de M. Claude

(1) *Comptes rendus*, t. 46, p. 44.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 54, p. 28 ; 1858.

Bernard, l'albumine du sérum se transforme, dans l'eau sucrée, successivement en globules blancs, puis en globules de levure ; qu'il est nécessaire que le caséum se trouve en présence de la craie et d'un hydrate de carbone, pour que cette substance albuminoïde se change en ferment lactique. Si les conditions changent, un autre ferment naît, d'autres produits prennent naissance. »

C'était là l'énoncé, on le voit, de ma manière de comprendre le courant de la science : la nécessité d'une matière albuminoïde pour la production des ferments par génération spontanée.

« Mais, ajoutai-je, dans mes dissolutions il n'existait pas de substances albuminoïdes ; elles étaient faites avec du sucre candi pur, lequel, chauffé avec de la chaux sodée récente, ne dégagait pas d'ammoniaque. Il paraît donc évident que *des germes apportés par l'air* ont trouvé dans la solution sucrée un milieu favorable à leur développement, et il faut admettre que le ferment est produit ici par la génération de végétations mycétoïdes. »

Je n'eus pas besoin d'insister davantage pour être compris ; on vit clairement, tout de suite, que le sucre de canne, composé ternaire hydrocarboné, ne contenant pas les éléments constitutifs d'aucun être organisé quelconque, il ne pouvait pas être question de génération spontanée pour l'interprétation de la naissance des moisissures dans les dissolutions sucrées, avec ou sans addition de certains sels. C'est ainsi que la nécessité de l'existence des germes dans l'air ambiant fut, pour la première fois, démontrée et signalée.

Du rôle de la créosote dans ces expériences. — Un autre fait s'était dégagé de cette étude et je l'ai signalé dans le mémoire, c'est le rôle singulier de la créosote d'empêcher l'interversion et la naissance des moisissures. Je le signale très particulièrement ici, car il importe d'en tenir compte dans la question dont la solution m'occupe. Il est vrai que sa propriété d'empêcher l'apparition des moisissures dans mes dissolutions sucrées, appartient aussi aux chlorures de zinc et de calcium, employés à doses massives, et au bichlorure de mercure à très faibles doses ; mais on peut soutenir que leur efficacité tient à ce qu'ils peuvent contracter quelque combinaison inaltérable avec le sucre. Rien de semblable ne peut se supposer pour la créosote ; elle n'agit vraiment que par une influence toute personnelle, soit pour tarir la fécondité des germes, soit pour stériliser les liqueurs sucrées, c'est-à-dire le terrain de culture. La preuve qu'il en est ainsi, c'est que la créosote étant ajoutée aux solutions après que la moisissure a apparu et que l'interversion a commencé, elle ne s'oppose pas à son achèvement, c'est-

à-dire ne s'oppose pas à l'activité du ferment; ce que j'ai exprimé ensuite, en disant que la créosote, qui empêche une fermentation de commencer, ne l'empêche pas de s'achever lorsqu'elle a débuté.

Cette propriété de la créosote me servit ensuite à résoudre la question du mécanisme de l'interversion. Dans le *Mémoire* j'avais dit : « La transformation que subit le sucre de canne en présence des moisissures peut être assimilée à celle que la diastase fait éprouver à la fécule. » Il fallait le prouver, ce qui a été fait comme ceci :

Ayant recueilli une certaine quantité de ces moisissures, après qu'elles eussent été lavées à l'eau distillée et essorées, elles furent broyées avec assez de sucre de canne pur pour en déchirer le tissu et mettre le contenu de ses cellules en liberté. La matière broyée, délayée dans l'eau créosotée, fournit une dissolution qui, soigneusement filtrée et abandonnée à elle-même en vase clos, s'intervertit peu à peu en restant limpide, sans que rien d'organisé s'y développât. Le tissu de la moisissure contenait donc une substance soluble agissant sur le sucre de canne pour l'hydrater de la même manière que la diastase sur la fécule. La créosote n'avait pas empêché le ferment soluble contenu dans les cellules d'opérer l'hydratation. D'ailleurs, comme cela devait être, la moisissure chauffée avec la potasse caustique, dégagea de l'ammoniaque en abondance.

Cette dernière expérience était le complément nécessaire de celles du *mémoire*.

En résumé, il était démontré que des productions organisées, telles que des moisissures, de vrais végétaux pouvaient apparaître et se développer dans des liqueurs totalement dépourvues de matières albuminoïdes et d'organisation. Or, ces moisissures avaient dû, à l'aide des matériaux ambiants, opérer à la fois la synthèse des substances diverses de leurs tissus et leur organisation, mais aussi celle du ferment soluble analogue à la diastase, qui, lui aussi, est albuminoïde; ce qui ne pouvait se concevoir sans un *germe* doué d'organisation et de vie, qui, dans les circonstances des expériences, ne pouvait provenir que de l'air ambiant. Il faut donc dire que le ferment soluble, par le moyen duquel s'opère l'interversion du sucre de canne par les moisissures, est, comme tout le reste des tissus de celles-ci, le produit physiologique de la fonction de nutrition de ces végétaux microscopiques.

Ce *mémoire* contenait ainsi la solution d'un problème depuis longtemps posé, la solution de quelques questions restées obscures

et la découverte de faits nouveaux, essentiels, intéressant au même titre la chimie et la physiologie, savoir :

1° La démonstration que le sucre de canne, en solution aqueuse, est inaltérable à la température ordinaire ;

2° La première démonstration sérieuse qu'une matière albuminoïde n'est point nécessaire à la naissance des moisissures ou des ferments ;

3° La vérification de l'hypothèse des *germes* et la première démonstration effective de l'existence nécessaire de productions organisées, vivantes, appelées *germes*, dans les poussières de l'air ambiant ;

4° La première démonstration effective que certaines moisissures sont des ferments : ces moisissures sont évidemment organisées et vivantes, étant de véritables végétaux ;

5° La première démonstration qu'un ferment soluble n'est point le résultat de quelque altération de l'albumine, mais le produit de la fonction de nutrition d'un organisme vivant ;

6° La première démonstration de la nécessité de distinguer les ferments solubles des ferments organisés : ceux-là étant produits par ceux-ci ;

7° La découverte du rôle de la créosote et de certains sels pour tarir la fécondité des *germes* ou pour rendre une liqueur stérile : bref, la découverte de la théorie de l'antisepticité ;

8° La découverte du fait que la créosote ne tue pas les moisissures ou les ferments, et ne supprime pas l'activité transformatrice de ces ferments, ni celle des ferments solubles qu'ils sécrètent.

Je rappelle ces conséquences de mes recherches : d'abord, parce qu'elles intéressent mon sujet ; ensuite, parce qu'elles ont absolument rompu avec les idées admises au moment où le *Mémoire* parut ; parce qu'elles m'ont conduit à résoudre la question de l'altérabilité spontanée ou de l'inaltérabilité des matières organiques, en général, et du lait en particulier ; parce qu'elles m'ont conduit à déterminer la nature et l'origine de ces germes de l'air dont on ne se préoccupait plus et, enfin, parce que méconnues ou ignorées, ou détournées de leur réelle signification, elles ont conduit un savant à créer dans la science un courant d'opinions erronées.

J'ai affirmé que, en 1857, l'opinion commune était que les matières organiques, sans distinction de nature ni d'origine, étaient spontanément altérables ; que l'hypothèse des germes de l'air pour procurer leur altération n'avait plus de défenseur et que c'était l'hypothèse hétérogénique qui prévalait. On en a la preuve dans le *Mémoire* « sur la fermentation dite lactique » de M. Pasteur, qui a

été communiqué à l'Académie des sciences, précisément cette année-là. Pour expliquer la naissance de son ferment lactique, M. Pasteur pouvait choisir entre l'hypothèse des germes de l'air et celle de la génération spontanée. Il adopta la seconde. Pour obtenir son ferment lactique, il employa d'abord, comme tout le monde alors, du *fromage*, du sucre et de la *craie*; ensuite une solution albumineuse sucrée et de la craie; or, il opérait au contact de l'air et ne se demanda pas une seule fois si l'air n'apportait pas le germe de son ferment; et, naturellement, il ne se préoccupa pas davantage de savoir si le lait, si la craie, n'y seraient pas pour quelque chose; mais il affirma, d'accord avec l'opinion reçue, que le ferment naissait spontanément de la matière albuminoïde de la liqueur sucrée, de la même manière que la levure de bière et, dans quelques cas, que les vibrions (1). C'était le courant de la science, il était intéressant de le laisser constater par M. Pasteur lui-même.

La matière organique au sens chimique et la matière organique au sens physiologique. — Naturellement, lorsque je fus convaincu d'avoir vérifié l'hypothèse des germes, je crus l'avoir fait dans le sens même de la conception de Ch. Bonnet: c'est-à-dire que j'ai cru que ces germes étaient préexistants dans l'air, non, sans doute, pour procurer la génération de tous les êtres, mais seulement celle des infusoires, comme l'avait admis Spallanzani, et celle des ferments. La dissémination de ces germes, je la croyais aérienne seulement et non pas universelle, comme le supposait Ch. Bonnet, de sa ranspermie.

Quoi qu'il en soit, en généralisant les faits observés dans l'étude de l'interversion dite spontanée du sucre de canne, j'ai admis que ces germes étaient la cause de l'altération de la matière organique, en général, comme ils l'avaient été de celle du sucre; en conséquence, j'ai cru aussi que la créosote et les agents, qui empêchaient l'altération du sucre, empêcheraient aussi celle des autres matières organiques. J'étais d'autant plus disposé à le croire que j'avais vu la dissolution créosotée du résultat du broiement des moisissures avec le sucre de canne, quoique déjà compliquée et albumineuse, ne pas laisser apparaître de moisissure tout en s'intervertissant, parce que la créosote, en conservant le ferment soluble inaltéré, lui conservait l'activité transformatrice qu'il possédait dans le tissu de la moisissure. Mais je vis bientôt qu'il y avait lieu de faire quelques distinctions nécessaires que voici :

(1) L. PASTEUR, Fermentation dite lactique (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 52, p. 404; 1858).

J'ajoutai de la créosote aux dissolutions aqueuses de toutes sortes de principes immédiats, dans les mêmes conditions que pour les expériences sur l'eau sucrée. Je reçus le lait au moment de la mulsion, l'urine au moment de la miction dans des vases lavés à l'eau créosotée et je créosotai les liquides à mesure qu'ils étaient recueillis, etc. Toutes ces préparations devaient rester inaltérées. Or, voici ce qui arriva :

Les dissolutions créosotées des principes immédiats, quels qu'ils fussent, ou des dissolutions de mélanges de tels principes sans action chimique les uns sur les autres, laissées au contact d'un petit volume d'air, restèrent inaltérées et rien d'organisé n'y apparut.

Au contraire, le lait s'aigrit et se cailla comme à l'ordinaire ; l'urine s'altéra tantôt en devenant alcaline, c'était le cas le plus rare, tantôt en devenant plus acide, c'était le cas le plus fréquent. J'eus beau faire : exagérer les précautions de propreté, augmenter, en la doublant, triplant, la dose de créosote, ne pas laisser d'air en contact, expulser l'air par un courant d'acide carbonique, rien n'y fit : le phénomène pouvait être retardé, mais le lait s'aigrissait toujours et se caillait ensuite. J'étais étrangement surpris ! d'autant plus qu'au microscope, je ne découvrais, au moment où le lait aigri s'était caillé, rien qui rappelât un infusoire, une moisissure.

Mais une autre surprise m'attendait, et celle-là m'ouvrit les yeux et me conduisit à la découverte de la véritable origine des germes de l'air.

Un jour, je fus amené à répéter une expérience de Saussure relative à l'altération de l'empois de fécule exposé au contact de l'air. Pour maintenir le milieu neutre, j'avais ajouté de la craie à l'empois. Le lendemain, le mélange, placé à l'étuve, se trouva fluidifié. Était-ce le fait des germes de l'air ? Je répète l'expérience avec addition de créosote : la liquéfaction ne se produit pas moins. Je refais l'expérience avec du carbonate de chaux artificiel préparé en liqueurs créosotées : cette fois pas de liquéfaction, et l'empois se conserva indéfiniment inaltéré. Ce n'étaient pas les germes de l'air qu'il fallait accuser, puisque les expériences étaient faites dans les mêmes conditions au contact de l'air.

L'examen microscopique de la craie que j'avais employée m'expliqua le mystère. Voici comment :

Dans le Mémoire sur l'intervention du sucre de canne, j'avais observé que l'altération n'était pas toujours produite par des moisissures ordinaires, mais quelquefois par des corpuscules très ténus que je désignais par l'expression de les « petits corps », ne

sachant dans quelle catégorie d'êtres vivants les placer. J'estimais que ces *petits corps* étaient vivants puisque, comme les vraies moisissures, ils intervertissaient le sucre de canne par le moyen d'un ferment soluble. Or l'examen microscopique de la craie délayée dans l'eau y fit découvrir, à côté des particules amorphes et sombres du calcaire, des *petits corps* hyalins morphologiquement semblables à ceux-là et qui, comme eux, liquéfiaient l'empois par le moyen du ferment soluble qu'ils secrétaient. En répétant plus tard l'expérience avec de la craie des carrières de Sens, j'obtins les mêmes résultats et je m'assurai que pour l'empêcher de liquéfier l'empois, il fallait la chauffer, humide, à au moins 200°.

Eh bien ! dans le lait examiné au moment où, aigri, il venait de se cailler, un grossissement suffisant me fit constamment découvrir des *petits corps* morphologiquement semblables à ceux de la craie et de l'eau sucrée intervertie. Je finis enfin par apprendre à les distinguer dans le lait au moment de la traite.

Alors, les mêmes *petits corps*, je les découvris, toujours semblables, différant seulement par leur volume, dans toutes les matières organiques que la créosote n'empêchait pas de s'altérer.

J'ai été longtemps à découvrir le lien qui rattache les *petits corps* des expériences sur l'eau sucrée et de la craie à ceux des matières organiques altérables malgré la créosote ou tel autre agent antiseptique. On trouvera tous les détails de cette découverte dans les mémoires que j'ai publiés à son sujet et qui sont résumés dans le livre que je lui ai consacré (1). Pour l'objet actuel, il suffit de dire que les *petits corps*, quelle que soit leur origine, sont les ferments les plus petits que le microscope découvre : de là le nom de *microzymas* que je leur ai donné.

Du fait incontestable que le lait créosoté au moment de la mulsion ne se caille pas moins, après s'être aigri, j'avais conclu que les germes de l'air n'étaient pour rien dans le phénomène ; la découverte des microzymas dans le lait au moment de la mulsion me prouvait de plus que ces microzymas, c'est-à-dire le ferment cause de l'altération, étaient inhérents à la substance même du lait. Je trouvai ensuite qu'il en était de même de l'urine et de toutes les matières organiques que la créosote n'empêche pas de s'altérer de quelque façon. Pour l'urine, la contre-épreuve est facile : il suffit de créosoter l'urine toute fraîche, de la filtrer pour en séparer le mucus avec les microzymas, pour qu'elle reste indé-

(1) *Les microzymas dans leurs rapports avec l'hétérogénie, l'histogénie, la physiologie et la pathologie.* J.-B. Baillière et fils, Paris.

finiment inaltérable au contact d'un volume limité d'air commun.

Ce sont ces faits et ces découvertes qui m'ont conduit à distinguer les matières organiques naturelles, humeurs et tissus, des principes immédiats qu'on en isole par l'analyse.

Les *matières organiques naturelles* sont organiques en tant que douées d'organisation. C'est dans ce qui constitue l'essence de cette organisation que réside la cause des mouvements et des transformations chimiques qui s'opèrent dans l'organisme pendant la vie. Bref, les matières organiques naturelles sont *organiques au sens physiologique*, c'est-à-dire *organisées* morphologiquement, non cristallographiquement, déterminées et structurées à l'aide de matériaux divers, plus ou moins nombreux, principes immédiats organiques et minéraux.

Les *principes immédiats* que l'analyse sépare des matières organiques naturelles, au contraire, sont *organiques seulement au sens chimique*; bref, ce sont des combinaisons du carbone, plus ou moins complexes, avec d'autres corps simples, métalloïdes et métaux, constituant des molécules chimiques, capables ou non de cristalliser, douées de certaines propriétés physiques et d'aptitudes chimiques déterminées.

Ces distinctions tirées de la nature des choses, suggérées par les expériences du Mémoire de 1857, sont capitales et expriment nettement :

1° Que les *matières organiques au sens chimique* le sont par définition et non par nature, étant minérales par les composants. Individuellement ou mélangées, quelle que soit leur composition élémentaire et la complication de cette composition, elles sont nécessairement inaltérables, parce qu'elles n'ont pas en elles-mêmes la cause de leur altérabilité. Elles peuvent être produites par synthèse totale, sans le concours de l'organisation et de la vie; mais elles ne peuvent pas, individuellement ou mélangées, se douer d'organisation et de vie : voilà pourquoi les *germes* de l'air, une activité physiologique, sont nécessaires pour les altérer et désorganiser.

2° Que les *matières organiques au sens physiologique* sont formées de principes immédiats plus ou moins nombreux et de matières minérales diverses, dont la réunion ne constitue pas une molécule chimique, mais peut constituer des éléments anatomiques variés. Elles sont spontanément altérables parce qu'elles contiennent en elles-mêmes, dans leurs éléments anatomiques, la cause organisée et vivante de leur altérabilité : le microzyna. Les germes de l'air peuvent concourir à leur altération, mais il n'est pas néces-

saire qu'ils interviennent et, dans tous les cas, l'altération qu'ils provoquent est bien différente de leur altération spontanée.

C'est pour n'avoir pas fait ces distinctions et pour ne les point faire que l'on a cru et croit encore à la nécessité des *germes* de l'air pour l'altération du lait, comme ils sont nécessaires pour l'altération de l'eau sucrée.

Mais, indépendamment de cela, il y a le préjugé concernant l'origine et la nature des *germes* de l'air. On s'imagine encore, à la suite de M. Pasteur, que ces *germes* y existent depuis l'origine des choses ; qu'ils ont été l'objet d'une création spéciale par destination. Les *germes* auraient été faits pour produire des ferments destinés à altérer et détruire les matières organiques à la surface de la terre et pour produire les maladies. Mais ce sont là hypothèses gratuites jamais vérifiées.

La nature et l'origine véritable de ce que l'on appelle les germes de l'air. — C'est la découverte de microzymas dans la craie qui m'a mis sur la voie de celle de la nature et de l'origine des *germes* de l'air ambiant.

C'est évident, si les microzymas dans la craie sont contemporains du terrain crétacé, ils ont pour nous une origine géologique et, s'il en était ainsi, la craie ne devait pas être le seul calcaire qui en contint. En effet, j'en découvris dans tous les calcaires que j'examinai successivement, et ensuite dans les argiles, dans les marnes, dans les alluvions, dans la boue des marais, dans certaines eaux minérales, dans la houille, dans les glaires des eaux sulfureuses thermales de Molitg, dans les terres arides, comme les garrigues du département de l'Hérault, dans les terres cultivées, enfin dans les poussières et dans les boues des routes et des rues. Et avec toutes ces matières à microzymas je faisais des fermentations et des cultures.

Et il ne faudrait pas croire que ces microzymas, même en poids, soient quantité négligeable. L'analyse élémentaire m'a appris que la matière organique de ceux de la craie de Sens est quaternaire azotée. Or, dans 100 grammes de cette craie, il y a 0^{rr}08455 de cette matière organique, soit 846 grammes par tonne de 1,000 kilogrammes. Il y en a plus de 0^{rr},10 dans 100 grammes de calcaire oolithique.

J'ai ensuite cherché ce que ces poids représentent de microzymas numériquement. Les microzymas de diverses origines que j'ai examinés sont sensiblement sphériques. Leur diamètre, approximativement, est de 0^{mm},001 à 0^{mm},0005 ; mais il en existe certainement de plus petits. Si l'on calcule combien il en entre dans

1 millimètre cube de ceux dont le diamètre est 0^m,0005, on trouve que c'est plus de 15 milliards. On voit par là le nombre énorme de milliards de microzymas que contiennent la craie et les autres calcaires, les poussières des rues, etc.

Il ne s'agissait donc pas là de quelque chose de vague et d'indéterminé comme ce que l'on appelle encore les germes de l'air, mais de productions visibles, mesurables, morphologiquement définies et aussi chimiquement par leur composition et leur fonction de ferments. Et, quelque étrange que cela me parut d'abord, je considérerai les microzymas des roches calcaires comme étant des ferments géologiques. On ne doit donc pas être étonné des efforts que j'ai faits pour découvrir leur origine.

J'ai d'abord supposé qu'ils étaient les germes de l'air des époques géologiques contemporaines de ces roches : mais la régulière dissémination de ces microzymas dans ces roches me parut rendre insoutenable cette supposition ; elle n'était pas vérifiable, d'ailleurs, pas plus que celle qui veut que les *germes* actuels de l'atmosphère y existent depuis l'origine des choses.

J'ai supposé ensuite, à cause de la similitude de forme et de l'analogie de fonction des microzymas géologiques et de ceux des organismes d'aujourd'hui, qu'ils sont les restes vivants des organismes qui ont vécu à ces époques reculées. Cette supposition était vérifiable et je l'ai tentée. Il serait trop long de raconter l'expérience ; qu'il suffise de dire qu'un animal entier ou une partie d'un animal, couché entre deux couches de carbonate de chaux pur, à l'abri des germes de l'air, grâce au concours de l'oxygène de cet air, se détruit tout entier, à blanc, et qu'il reste une sorte de craie artificielle avec des microzymas tout semblables et de même fonction comme ferment. L'expérience dura huit à dix ans sous le climat de Montpellier. Pour la totale destruction d'un organisme ou d'une de ses parties les germes de l'air ne sont donc pas nécessaires ; ses propres microzymas avec le concours de l'oxygène suffisent. Et, fait remarquable sur lequel j'appelle l'attention, les microzymas ne périssent pas et ne se détruisent point ; il en devait être ainsi, car l'agent destructeur ne saurait se détruire lui-même. Les microzymas des organismes actuels sont, par conséquent, physiologiquement indestructibles ; il en était de même des organismes vivants des époques géologiques, et voilà pourquoi des roches contiennent les restes vivants, les microzymas de ces êtres disparus.

Les poussières de l'air, visibles à l'œil nu dans un rayon de soleil, contiennent naturellement tous les objets qu'un coup de

vent et les mouvements plus ou moins violents de l'atmosphère enlèvent de la surface de la terre et des objets qui la couvrent; elles contiennent nécessairement les microzymas, ces objets invisibles, d'une ténuité extrême et de faible densité à l'état de siccité qui existent dans les poussières des rues, des routes, des sols divers, etc.; aussi bien ceux des époques géologiques que les actuels.

Mais indépendamment des microzymas divers des différents centres organiques des animaux et des végétaux de toutes les époques, les poussières de l'air peuvent contenir les spores d'une infinité d'espèces de champignons microscopiques et autres, les conidies des lichens, etc. etc., de la même manière qu'elles contiennent quelquefois le pollen des fleurs et les granules d'amidon d'une foule de végétaux, etc.

Les particules organisées de l'atmosphère ambiante sont donc de provenance et d'origine diverses parfaitement naturelles : il n'y a aucune nécessité de leur supposer une création spéciale et l'origine mystérieuse que le mot *panspermie* a consacrée. Il n'y a pas lieu non plus de conserver le mot de *germe* que l'hypothèse avait fait admettre; car ce mot qui est de signification vague est devenu ainsi physiologiquement impropre : s'il est conservé, que ce soit pour abrégier les discours comme lorsqu'on astronomie on parle du *coucher* du soleil. Il est d'autant plus impropre que les microzymas constituent la partie essentielle de ces particules. Pour s'en assurer, il suffit de faire passer à l'aide d'un appareil particulier, bulle à bulle, un courant de plusieurs centaines de litres d'air, pris dans un lieu à l'air libre, éloigné de la rue, par un temps calme, dans un petit volume d'eau sucrée créosotée. Celle-ci finit par se troubler et, en suspension dans une goutte du liquide, on découvre une foule de microzymas de 0^{mm},001 à 0^{mm},0005 de diamètre et même de moindres. En même temps on constatera, si le volume de l'air a été assez considérable, c'est-à-dire si les microzymas ont été en quantité suffisante, que, malgré la créosote, le sucre de canne a été interverti, sans développement de moisissure, ce qui achève de prouver que, comme ceux de la craie, ils sont personnellement des ferments.

Telles sont, expérimentalement, l'origine et la nature véritable des productions organisées vivantes microscopiques que recèlent habituellement les poussières de l'air ambiant. On comprend ainsi combien la variété spécifique des microzymas et leur nombre doit être variable à un moment et dans un lieu donnés de l'atmosphère. Et, j'ose le dire, le problème ainsi résolu ne laisse plus de place à

des questions sujettes à controverse, sur lesquelles on peut varier d'opinion, puisqu'il s'agit de faits matériels faciles à vérifier (1).

Il y a lieu d'être d'autant plus surpris que les physiologistes et les histologistes ne veulent pas se rendre à l'évidence touchant l'origine des microzymas que, depuis longtemps, les anatomistes, les anatomopathologistes et les histologistes eux-mêmes avaient aperçu, et nommé *granulations moléculaires*, des particules très ténues, soit dans les humeurs, soit autour des éléments anatomiques, dont ils ne savaient ni la nature, ni la destination, et qu'ils considéraient comme étant de la matière amorphe. Eh bien, c'est parmi les granulations moléculaires que se trouvent les microzymas, mais le plus souvent invisibles, soit à cause de leur extrême ténuité, soit à cause de leur pouvoir réfringent, le même que celui du milieu qui les contient, soit parce qu'ils ne sont point absolument isolés.

Une dernière remarque avant de revenir au lait.

Si les microzymas des poussières atmosphériques ont incontestablement pour origine naturelle celle que l'expérience leur

(1) Pour aider à cette vérification, voici, par ordre chronologique, les Notes ou Mémoires à consulter, indépendamment des sources indiquées plus haut :

Influence que l'eau pure ou chargée de sels exerce sur le sucre de canne. Du rôle des moisissures et de l'action de quelques sels dans la transformation de ce composé (*C. R.*, t. 58, p. 321; 1834);

Sur la fermentation alcoolique (*C. R.*, t. 58, p. 601);

Sur l'origine des ferments du vin (*C. R.*, t. 59, p. 626);

Du rôle de la craie dans les fermentations butyrique et lactique et des organismes actuellement vivants qu'elle contient (*C. R.*, t. 63, p. 451; 1866);

Analyse des eaux de Vergèze. Microzymas et autres organismes de cette eau étudiés au point de vue de leurs fonctions (*C. R.*, t. 63, p. 559);

Sur les granulations moléculaires des fermentations et des tissus des animaux (microzymas) (*C. R.*, t. 66, p. 366; 1868);

Sur la nature et la fonction des microzymas (granulations moléculaires) (*C. R.*, t. 66, p. 421).

De l'origine et du développement des bactéries (*C. R.*, t. 66, p. 859);

Sur la fermentation alcoolique et acétique spontanée des œufs (*C. R.*, t. 67, p. 523);

Faits pour servir à l'histoire de l'origine des bactéries. Développement naturel de ces petits végétaux dans les parties gelées de plusieurs plantes (*C. R.*, t. 68, p. 466; 1869);

Conclusions concernant la nature de la *mère du vinaigre* et des microzymas en général (*C. R.*, t. 67, p. 877);

Sur les microzymas géologiques de diverses origines (*C. R.*, t. 70, p. 914; 1870);

Sur la fermentation carbonique et alcoolique de l'acétate de soude et de l'oxalate d'ammoniaque (*C. R.*, t. 71, p. 69);

Recherches sur la nature et l'origine des ferments (*Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 23, p. 443; 1871);

Sur le développement des ferments alcooliques et autres dans les milieux

assigne, ils ne sont pas, pourtant, absolument identiques à ceux des organismes, des organes, des cellules, des humeurs dont ils sont issus; ce qui deviendra évident par l'étude de ceux du lait. Leur forme est la même, mais ils sont modifiés même dans leur visibilité et dans certaines de leurs fonctions. Par exemple, on chercherait vainement un microzyma du pancréas, du sang ou du lait, avec toutes leurs propriétés, dans l'air ambiant où ils auraient été disséminés. C'est que les microzymas sont, avant tout, des éléments anatomiques de fonctions déterminées qui ne trouvent réunies que dans l'organisme vivant les conditions naturelles, physiologiques de leur existence normale. A peine issus du lieu de l'organisme où ils vivaient, ces conditions d'existence n'étant plus réalisées, ils subissent des changements dans leur visibilité, dans leur forme, pour devenir, généralement, vibrioniens par évolution, et aussi dans leur fonction. Or, les vibrioniens, par régression, par division ou autrement, reviennent invariablement à la forme microzymienne. Ce sont donc des microzymas ainsi physiologiquement modifiés qui existent et peuvent seuls exister dans l'atmosphère.

Appliquons ces faits et ces principes à l'étude des altérations du lait.
(A suivre.)

fermentescibles sans l'intervention directe des substances albuminoïdes (*C. R.*, t. 74, p. 115; 1872);

Sur la nature essentielle des corpuscules organisés de l'atmosphère et sur la part qui leur revient dans les phénomènes de fermentation (*C. R.*, t. 74, p. 629);

Du rôle des microzymas pendant le développement embryonnaire (*C. R.*, t. 75, p. 983);

Recherches sur la fonction et la transformation des moisissures (*C. R.*, t. 75, p. 1199);

Sur la fermentation alcoolique et acétique du foie et sur l'alcool physiologique de l'urine humaine (*C. R.*, t. 75, p. 1830);

Transformation physiologique des bactéries en microzymas et des microzymas en bactéries dans le tube digestif du même animal (*C. R.*, t. 76, p. 1143);

Faits pour servir à l'histoire de la constitution histologique et de la fonction chimique de la glairine de Mollit (*C. R.*, t. 76, p. 1484);

Sur les microzymas et les bactéries, à propos d'une remarque de M. Batard (*C. R.*, t. 80, p. 494; 1875);

Les microzymas dans leurs rapports avec les fermentations et la physiologie (NANTES, Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, p. 96);

Sur les microzymas vésicaux comme cause de la fermentation ammoniacale de l'urine (*C. R.*, t. 83, p. 239; 1876);

Sur les microzymas de l'orge germée et des amandes douces comme producteurs de la diastase et de la synaptase (*C. R.*, t. 83, p. 358);

Sur un cas remarquable de réduction de l'acide nitrique et d'oxydation de l'acide acétique, avec production d'alcool, sous l'influence de certains microzymas (J. BÉCHAMP, *C. R.*, t. 83, p. 158, et *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 10, p. 276).

**N° 18. — Sur le dosage de l'alumine dans les phosphates ;
par M. Henri LASNE.**

La présence des sesquioxides dans les phosphates offre de graves inconvénients dans la fabrication des superphosphates : il est plus difficile d'obtenir un produit d'apparence sèche et surtout de rendre soluble la totalité de l'acide phosphorique ; on est exposé de plus à voir le superphosphate rétrograder, c'est-à-dire perdre, au bout de quelque temps, une partie de sa solubilité.

Aussi demande-t-on, dans les marchés, des garanties très sévères sur la teneur en oxyde de fer et alumine, avec réductions importantes, pour ce qui dépasse un minimum convenu, et refus complet de la marchandise au cas où un maximum toléré serait dépassé. Le dosage des sesquioxides dans les phosphates n'a donc pas seulement un intérêt scientifique, mais aussi une grande importance commerciale et industrielle.

L'oxyde de fer ne présente aucune difficulté : les procédés volumétriques bien connus permettent son dosage en présence des phosphates avec une exactitude tout à fait satisfaisante.

Malheureusement il n'en est pas de même pour l'alumine. Les différentes méthodes employées laissent tellement à désirer que les désaccords les plus graves surgissent à chaque instant. C'est qu'à la vérité, les difficultés que présente la séparation de l'alumine sont très sérieuses.

Depuis longtemps, je me suis préoccupé de cette question, et j'ai essayé toutes les méthodes proposées qui sont venues à ma connaissance. J'ai également travaillé dans des voies personnelles. Je serais heureux si l'exposé de mes observations pouvait contribuer à amener l'entente sur cette question importante. Les désaccords actuels sont très préjudiciables aux intérêts commerciaux, et ont, en outre, le grave inconvénient de discréditer les chimistes et d'ôter toute confiance à leurs analyses.

Deux points sont à examiner : 1° Comment doit-on opérer la solution du phosphate en vue de doser l'alumine ;

2° Doser l'alumine dans la solution obtenue.

Le chapitre I^{er} comprend l'étude du premier point ; le chapitre II l'examen critique des différentes méthodes proposées ; le chapitre III l'exposé des principes d'une méthode nouvelle et des conditions pratiques de son exécution ; enfin, dans le chapitre IV intitulé : *Notes justificatives*, je réunis toutes les expériences et les données numériques relatives à l'ensemble de cette étude. Ce chapitre est subdivisé en neuf notes sur différents sujets. J'ai placé en marge

des numéros auxquels je renvoie au cours des trois premiers chapitres.

Cette disposition m'a paru préférable pour plus de clarté et pour éviter, autant que possible, les redites. J'indique donc simplement : *Notes justificatives* n° 15 ou plus brièvement *N. J.*, 15, pour prier le lecteur de se reporter au chapitre IV et au n° 15, placé en marge.

CHAPITRE PREMIER.

Les phosphates naturels sont le plus souvent accompagnés d'une gangue alumineuse. En général, c'est uniquement cette gangue qui fournit l'alumine, car les phosphates d'alumine tout formés ne se rencontrent qu'exceptionnellement. Or cette gangue est constituée de silice et de divers silicates alumineux plus ou moins facilement attaquables : une partie notable n'est désagrégée que par l'acide fluorhydrique ou la fusion au carbonate de soude.

Il convient donc de s'entendre, car il ne semble pas qu'on demande au chimiste de doser l'alumine totale, cas où il devrait désagréger complètement le résidu insoluble de l'attaque aux acides ; mais la fraction qui est attaquée dans la fabrication des superphosphates, et qui seule, a une action nuisible.

On dit volontiers, que dans la fabrication, l'attaque étant faite par l'acide sulfurique, c'est également par l'acide sulfurique qu'on doit opérer au laboratoire. Rien de plus superficiel que ce rapprochement. En effet, industriellement, on emploie la moindre quantité possible d'acide, à 50° environ, de manière à ce que le produit se prenne en masse d'apparence sèche après réaction. La quantité d'acide ajoutée est insuffisante pour saturer toute la chaux. Ce sont donc l'acide phosphorique et le phosphate acide de chaux qui se trouvent, dès l'origine, en présence de la gangue, difficilement attaquant.

Au lieu de cela, chauffer, au point d'émettre des vapeurs blanches, de l'acide sulfurique monohydraté, et verser dans un grand excès de ce liquide quelques grammes de phosphate, ne me semble pas du tout imiter les conditions de la fabrication.

Le mieux est de comparer les résultats obtenus dans l'industrie d'une part, de l'autre au laboratoire, en se servant des méthodes les plus facilement praticables, et de choisir, parmi les réactifs et les conditions d'action, les combinaisons qui donnent les résultats les plus voisins de ceux de la pratique.

J'ai donc choisi un phosphate de titre moyen en acide phosphorique et alumine, et j'ai pris échantillon du superphosphate qu'il avait fourni dans une opération industrielle.

Ce superphosphate a été dissous dans une grande quantité d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, de manière à dissoudre tout ce qui avait été attaqué, ainsi que la petite quantité de phosphate qui avait échappé à la réaction.

Le résidu a été calciné, pesé, puis fondu au carbonate de soude, de manière à y doser l'alumine.

D'un autre côté, le phosphate primitif a été dissous par les différentes méthodes qui peuvent être proposées; le résidu recueilli a été ensuite analysé comme ci-dessus. On a dosé d'ailleurs, dans une des solutions, l'alumine dissoute, de manière à connaître, en l'ajoutant à celle du résidu correspondant, l'alumine totale.

On comprend que cette méthode soit plus simple et plus précise que la méthode directe qui consisterait à doser dans tous les cas l'alumine amenée en solution, les deux quantités étant complémentaires, parce que l'alumine du résidu est en moindre quantité, qu'elle est complètement débarrassée d'acide phosphorique et presque complètement de fer dans la plupart des cas. En somme on peut opérer sur un poids de matière beaucoup plus grand, et les différences relatives sont bien plus marquées.

Les résultats sont rapportés à 100 parties d'acide phosphorique, de manière à pouvoir être comparés. Ils sont relatés au chapitre IV, note 1.

Les méthodes expérimentées sont les suivantes :

1° Acide sulfurique concentré, chauffé au point d'émettre des fumées blanches, puis, après avoir étendu de beaucoup d'eau, on dissout la partie attaquée en aiguissant d'acide chlorhydrique.

2° Attaque par l'acide chlorhydrique au dixième, à l'ébullition pendant dix minutes.

3° Attaque par l'acide chlorhydrique au dixième, et évaporation à sec en présence du résidu.

L'attaque par l'acide nitrique seul a été écartée dès le début, le fer n'étant que partiellement amené en solution.

4° Attaque par l'eau régale faible; ébullition pendant dix minutes.

5° Attaque par l'eau régale faible; évaporation à sec, reprise par l'acide chlorhydrique étendu.

Il résulte des comparaisons qui ont été faites que l'attaque par l'acide sulfurique concentré et chaud dépasse notablement ce qui se produit dans la fabrication, mais que l'attaque par les acides étendus, à l'ébullition, reste au-dessous. Au contraire, l'évaporation à sec en présence du résidu se rapproche beaucoup des résultats industriels. Le résultat n'est que peu modifié par la présence ou l'absence de l'acide nitrique (N. J. 2).

Tel est donc le mode opératoire qu'il convient, selon moi, d'adopter. L'addition d'acide nitrique a l'avantage de peroxyder le fer et de détruire, au moins partiellement, les matières organiques. On la pratiquera si rien ne s'y oppose. Dans tous les cas, l'évaporation à sec a pour effet d'insolubiliser la silice que le fluor n'a pas entraînée, et, par suite, de débarrasser immédiatement la solution de corps qu'il faudrait de toute nécessité chasser par une opération subséquente. Il convient d'insister un instant sur cette observation dont on n'a pas assez tenu compte : dans toutes les méthodes où elle est négligée, et elles sont nombreuses, la silice et les fluo-silicates accompagnent l'alumine jusque dans le précipité définitivement pesé.

Contrairement à ce qu'avancent plusieurs auteurs, l'acide sulfurique concentré et bouillant n'insolubilise pas complètement la silice : il n'a pas plus d'effet que les acides étendus à l'ébullition. L'observation ci-dessus s'applique donc aux méthodes où ce mode d'attaque est préféré (*N. J. 3*).

Quand le phosphate ne laisse qu'un très faible résidu siliceux insoluble, le fluor qu'il contient souvent en abondance (j'ai montré antérieurement que beaucoup de phosphates naturels sont des fluophosphates définis, de même composition que l'apatite), le fluor attaque la capsule de porcelaine et amène en solution de l'alumine qui ne faisait pas partie de la substance à analyser. Il convient alors d'opérer dans du platine, avec l'acide chlorhydrique seul, bien entendu. Si, comme cela arrive fréquemment, il y a des oxydes supérieurs du manganèse, on devra neutraliser leur action par une pincée d'acide oxalique. Dans ce cas, il faudra, après filtration, peroxyder le fer.

L'évaporation à sec terminée, le résidu doit être humecté plusieurs fois avec de l'eau et évaporé à nouveau, pour qu'il ne reste pas de silice soluble ; puis on le reprend par l'acide chlorhydrique étendu à peu près au vingtième, on chauffe jusqu'à dissolution complète et on étend d'eau pour filtrer.

Dans le but de faciliter les opérations ultérieures de la méthode que j'ai en vue, on doit ménager autant que possible la quantité d'acide chlorhydrique employée : 1 gr. ou 1^{er},5 au maximum d'acide à 20° par gramme de phosphate est une quantité bien suffisante.

CHAPITRE II. — *Examen critique des différentes méthodes proposées.*

Les méthodes proposées pour doser l'alumine peuvent se subdiviser en trois classes :

1° Méthodes fondées sur l'insolubilité des phosphates de sesquioxides dans des liqueurs suffisamment acides pour maintenir en solution les phosphates de protoxydes ;

2° Séparation préalable de l'acide phosphorique ;

3° Séparation préalable de la chaux.

1^{re} CLASSE.

Méthode acétique. — A cette classe se rapporte le procédé le plus anciennement employé (1) et qui l'est encore aujourd'hui dans un laboratoire réputé, malgré les critiques réitérées et très justifiées dont il a été l'objet. Il consiste à neutraliser exactement par l'ammoniaque, jusqu'à précipitation complète, la solution des phosphates, puis ajouter un excès convenu d'acide acétique : la partie restée insoluble est recueillie, dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée à nouveau de la même façon. Après calcination au rouge sombre et pesée, on redissout et on dose le fer dans la solution. On le calcule en phosphate neutre, qu'on retranche du poids des phosphates ; le reste est compté comme phosphate neutre d'alumine et l'alumine calculée en conséquence.

La critique de ce procédé n'est plus à faire. Les erreurs sont multiples : je les résume rapidement.

La précipitation du phosphate de fer est à peu près complète, mais le phosphate d'alumine est loin d'être insoluble dans l'acide acétique étendu et, bien avant que le phosphate de chaux soit complètement dissous, une portion très notable de l'alumine est déjà entrée en solution (*N. J.* 16, 31). Les deux réactions chevauchent sur une grande étendue, et le précipité, qui ne contient pas toute l'alumine, contient en revanche de la chaux. Les deux erreurs se superposent et se compensent plus ou moins exactement (*N. J.* 31).

On calcine au rouge sombre. Le précipité retient alors une quantité très notable d'eau combinée qu'il perd au chalumeau (*N. J.* 5).

On compte les phosphates comme phosphates neutres, ce qui est inexact (*N. J.* 16). Les erreurs accumulées portent sur l'alumine seule, obtenue par différence complexe, et son dosage est faussé dans des proportions qui peuvent paraître invraisemblables (*N. J.* 31). Ajoutons qu'il n'en est pas toujours ainsi et que parfois l'erreur se produit en sens inverse. Par hasard, les résultats peuvent être à peu près exacts, au petit bonheur des compensations fortuites. En

(1) La première idée de cette méthode paraît due à Gay-Lussac, qui ne l'appliquait qu'au sesquioxide de fer, dont le phosphate est beaucoup moins facilement soluble dans l'acide acétique que le phosphate d'alumine (*Ann. des mines*, 3^e série, t. 3).

général, on aura trop d'alumine là où il y en a très peu, et trop peu là où il y en a beaucoup. On n'a d'ailleurs aucune régularité.

Cette méthode pouvait à peine passer pour une méthode conventionnelle; mais dès qu'il s'est agi de transactions avec l'étranger, où il s'est rencontré des chimistes plus soucieux de la vérité scientifique, on s'est heurté à des désaccords déplorables qui ont discrédité à juste raison, il est pénible de l'avouer, les analyses françaises. On en est arrivé à ce triste résultat qu'une maison française, traitant avec l'étranger, est obligée d'accepter la compétence des chimistes anglais ou allemands, à l'exclusion des chimistes français!

Méthode Crispo (1). — L'année dernière, M. Crispo a proposé une méthode qui rentre dans la même catégorie.

Les phosphates sont attaqués par l'eau régale. Nous avons déjà parlé de l'opportunité de ce dissolvant. Il n'est pas question d'évaporer à sec. Or, dans le cas des fluophosphates, c'est-à-dire celui de la plupart des phosphates naturels, on amène en solution de la silice ou du fluor. La silice et les fluorures, ou les fluosilicates, suivent l'alumine dans les précipitations. Il est facile de corriger ce point.

La liqueur étant amenée au degré exact de neutralité où elle ne se trouble pas à l'ébullition, et très chargée de chlorhydrate d'ammoniaque, est additionnée d'un excès d'acétate d'ammoniaque. Il se précipite des phosphates de sesquioxydes. La précipitation est beaucoup plus complète que dans la méthode précédente, sans être toutefois absolument intégrale (*N. J.* 16 et 32).

Les phosphates de sesquioxydes sont redissous dans l'acide nitrique, et la solution précipitée par le molybdate. M. Crispo pense être le premier à conseiller cette intervention. Je le renverrai à une note publiée ici même en 1889, dans laquelle j'ai conseillé, dans des circonstances analogues, la séparation de l'acide phosphorique par le même moyen (2). J'aurai l'occasion d'y revenir. Disons dès à présent que cette séparation n'est pas sans quelque difficulté et qu'il faut bien s'assurer qu'elle est complète.

On précipite ensuite par l'ammoniaque en excès très ménagé, on redissout et on opère une seconde précipitation.

Or, j'ai montré, dans la note précitée, que l'on ne parvenait pas ainsi à priver les sesquioxydes d'acide molybdique. En fait, dans les précipités obtenus par la méthode Crispo, j'ai toujours trouvé de l'acide molybdique en proportion très notable (*N. J.* 32).

(1) CRISPO, *Congrès de chimie de Bruxelles*, 1894.

(2) LASNE (Henri), *Bull. Soc. chim.*, juillet 1889.

Pour rendre cette méthode rigoureuse, il faudrait donc séparer l'acide molybdique par l'acide sulfhydrique, comme je l'indiquerai plus loin ; ainsi modifiée, elle donnerait des résultats notablement inférieurs à la vérité. Mais elle serait aussi laborieuse que la méthode oxalique, dont je parlerai plus loin, tout en restant moins exacte.

2^e CLASSE. — *Séparation préalable de l'acide phosphorique.*

Méthode à l'étain. — Je ne ferai que mentionner la séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'étain, car je ne crois pas qu'on soit parvenu à rendre ce procédé pratique. Je l'ai essayé moi-même à plusieurs reprises, mais sans succès.

Méthode au bismuth. — Je n'ai pas bien réussi non plus la séparation de l'acide phosphorique par le nitrate de bismuth en suivant les prescriptions indiquées dans la *Chimie analytique* de Chancel.

Méthode Sonnenschein. — La séparation par le molybdate est certainement une solution théorique ; mais pratiquement son application présente des difficultés qui sont de nature à restreindre son emploi. En effet, la quantité d'alumine à doser, souvent très minime, nécessite la mise en œuvre de prises d'essai d'un poids relativement considérable. D'où la nécessité de faire intervenir un volume de solution molybdique absolument incompatible avec la suite rapide des opérations à effectuer. On sait, en effet, qu'il faut employer un poids d'acide molybdique égal au moins à 60 fois le poids d'acide phosphorique à éliminer. On doit donc réserver ce procédé pour le traitement de précipités d'où la chaux et l'acide phosphorique qui lui correspond sont déjà en majeure partie éliminés : c'est ce qu'a fait M. Crispo ; c'est aussi ce que j'avais fait avant lui dans la méthode que j'ai déjà rappelée.

Méthode citro-magnésienne. — On peut également séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en liqueur citrique ammoniacale.

Ce procédé a été proposé d'abord par Otto qui se servait d'acide tartrique.

La liqueur, séparée du phosphate ammoniaco-magnésien, contient toutes les bases du phosphate primitif, plus l'excès considérable de magnésie qu'on est obligé d'ajouter pour obtenir une précipitation complète de l'acide phosphorique, des sels ammoniacaux en abondance ; enfin 15 à 18 grammes d'acide citrique par gramme de phosphate mis en œuvre.

Il faut évaporer à sec, calciner, incinérer, avec ou sans le secours d'acide nitrique ou de nitrate d'ammoniaque, enfin reprendre par

l'acide et précipiter le fer et l'alumine dans une liqueur exempte d'acide phosphorique, mais très chargée de chaux et de magnésie.

C'est là un travail très difficile à réaliser dans de bonnes conditions d'exactitude, et, dans tous les cas, assez pénible pour qu'il ne soit pas de nature à être régulièrement appliqué dans les dosages commerciaux.

Si, dans le but de le faciliter, on restreignait les proportions de magnésie ou d'acide citrique indiquées, on risquerait soit de laisser de l'acide phosphorique en solution, soit de précipiter avec lui des bases autres que la magnésie, ce qui, dans tous les cas, fausserait le résultat.

M. Ferdinand Jean vient de proposer une modification destinée à faciliter l'application de cette méthode; mais elle rentre plutôt dans la classe des méthodes basées sur l'élimination préalable de la chaux, avec lesquelles nous la décrirons.

3^e CLASSE. — *Méthodes fondées sur la séparation préalable de la chaux.*

Méthode Glaser. — En Allemagne, Glaser a repris, il y a quelques années, l'ancienne méthode de séparation des protoxydes à l'état de sulfates par l'alcool. La liqueur filtrée contient l'acide phosphorique et les sesquioxydes. Après avoir chassé l'alcool, on précipite les phosphates de sesquioxydes par l'ammoniaque; on dose le fer sur le précipité pesé et redissous. On le calcule en phosphate neutre, on en déduit, par différence, le phosphate neutre d'alumine, d'où on calcule l'alumine. Ici encore on compte sur une composition fixe des phosphates qui n'est pas réalisée en fait (*N. J.*, 20 et 34).

Mais il est une autre objection grave : c'est que les sulfates de magnésie et de manganèse sont en partie dissous dans la liqueur alcoolique et précipités ensuite à l'état de phosphates plus ou moins complètement, mais de manière tout au moins à fausser le dosage. On pèse un précipité complexe dont la composition est totalement inconnue (*N. J.*, 34).

Je ne m'étendrai pas plus longtemps sur cette méthode, qui paraît abandonnée par ceux mêmes qui, au début, s'étaient constitués ses défenseurs.

Méthode Ferdinand Jean (1). — Ce chimiste, comme je l'ai déjà mentionné, combine la séparation de la chaux à l'état de sulfate par l'alcool, avec la précipitation de l'acide phosphorique par la méthode citro-magnésienne. Puis il opère la destruction des ma-

(1) JEAN (Ferdinand), *Revue de Chim. anal.*, t. 3, n° 6.

tières organiques par un procédé qui constitue l'originalité de sa méthode.

D'après la note qu'il a publiée, le phosphate est attaqué par un excès d'acide sulfurique, chauffé au point d'émettre des fumées blanches. Il y a lieu de faire toutes réserves sur ce mode d'attaque que nous discutons ailleurs (*N. J.*, 2 et 3) ; nous ne nous y arrêtons donc pas pour le moment et nous supposons qu'après une attaque quelconque, on a amené les bases à l'état de sulfates, ce qui est toujours facile. Après refroidissement, on étend d'eau et on additionne d'un égal volume d'alcool.

Le sulfate de chaux est séparé, lavé à l'alcool à 50 0/0 ; on chasse l'alcool de la liqueur filtrée et on précipite l'acide phosphorique par la méthode citro-magnésienne, dans laquelle on peut restreindre la proportion d'acide citrique, puisque les bases à maintenir en solution sont en moindre proportion. Après séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, on a une liqueur qui contient le fer, l'alumine, la magnésie, le manganèse, l'acide citrique et des sels ammoniacaux.

Cette liqueur, réduite à un petit volume, est bouillie avec de l'acide nitrique concentré, puis avec de l'acide sulfurique qui la colore en brun. On y projette alors quelques pincées d'un mélange de nitrate de potasse et de chlorure de potassium. La liqueur se décolore, et on la considère comme complètement débarrassée de produits organiques. On étend d'eau et on précipite les sesquioxides par l'ammoniaque, en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque.

Telle qu'elle est indiquée, cette méthode a le grave inconvénient de précipiter les sesquioxides dans une liqueur contenant de l'acide sulfurique et de la potasse ; le précipité entraîne une certaine quantité de ces corps, ce qui occasionne une surcharge considérable. Il y a également du manganèse dans le précipité s'il en existait, même en proportion minime, dans le phosphate à analyser. La précipitation n'est pas complète, car, en se tenant dans les conditions indiquées par l'auteur, la destruction des matières organiques n'est pas intégrale, et j'ai constaté qu'il restait des sesquioxides en solution (*N. J.*, 33).

Pour éviter la surcharge, on devrait redissoudre le premier précipité (la dissolution de l'alumine est toujours difficile) et opérer une seconde précipitation. Dans ces conditions, la méthode est fort longue et conduit à des pertes.

Méthode oxalique. — La méthode que j'ai donnée dans ce recueil en 1889 se rapporte à la même catégorie. Elle consiste à séparer d'abord, en liqueur très peu acide, la chaux par l'oxalate d'ammo-

niaque, puis, dans la liqueur filtrée, les bases restantes, à l'état de phosphates. Ces phosphates, redissous dans l'acide nitrique, sont traités par la méthode Sonnenschein, applicable dans ce cas, parce qu'on n'opère que sur une petite quantité d'acide phosphorique.

Cette méthode, qui avait surtout pour but l'étude scientifique des phosphates et leur analyse complète, est trop laborieuse pour être appliquée telle quelle aux exigences commerciales. La difficulté principale provient de la filtration et du lavage de l'oxalate de chaux, et cette difficulté s'oppose à la mise en œuvre de prises d'essai d'un poids suffisant quand la teneur en alumine est faible.

Méthode oxalique modifiée. — Tout en conservant les mêmes principes, on peut rendre l'opération plus facile avec les modifications suivantes, sur lesquelles il est nécessaire de donner quelques détails, puisqu'elles n'ont pas encore été publiées.

On peut prendre, suivant la teneur en alumine, un poids de phosphate allant jusqu'à 2^{gr},5, poids toujours suffisant dans la pratique. On ne prendra que 1^{gr},25 si la teneur en alumine est plus forte.

La liqueur, privée de silice par évaporation à sec, est introduite dans un vase jaugé, soit par exemple, pour 1^{gr},25, 250 centimètres cubes. On sature par l'ammoniaque jusqu'à léger précipité persistant, puis on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse lentement. On ajoute un volume mesuré d'acide chlorhydrique étendu, tel que la liqueur contienne exactement une quantité d'acide à 20° représentant 1 0/0 du volume final; on précipite alors la chaux par l'oxalate d'ammoniaque (bien neutre), en évitant d'en mettre un trop grand excès, ce qui est facile, car on connaît généralement d'avance la teneur approchée en chaux; on emploiera donc une liqueur d'oxalate d'un titre connu, en quantité mesurée. On chauffe quelque temps vers 100° et, après s'être assuré que la précipitation est terminée, on refroidit et on complète le volume jusqu'au trait. On peut, si l'on veut, faire une petite correction pour tenir compte du volume du précipité, en ajoutant 5 dixièmes de centimètre cube par gramme de chaux précipitée.

On agite fortement et on transvase dans un verre à pied où on laisse déposer. Au bout d'une heure, on décante la partie claire sur un filtre sec et on prélève sur la liqueur filtrée les 4 cinquièmes du volume initial. On continue donc l'opération sur 1 gramme.

Dans les conditions d'acidité ainsi réalisées, il reste un peu de chaux en solution, mais le point capital est qu'il n'y a pas de sesquioxides dans le précipité d'oxalate.

La liqueur est alors additionnée d'acide nitrique et d'eau de brome et maintenue une heure vers 100°, en ajoutant de l'eau de

brome s'il est nécessaire. Puis on chasse par l'ébullition l'excès de brome ; on précipite alors exactement les phosphates par l'ammoniaque, en excès aussi faible que possible ; on doit percevoir une légère odeur ammoniacale dans la liqueur bouillante (*N. J.*, 21).

Les phosphates, recueillis et lavés sommairement, sont redissous dans l'acide nitrique et la liqueur est précipitée par le nitromolybdate, en observant les précautions indiquées pour obtenir une précipitation complète de l'acide phosphorique.

La liqueur, privée d'acide phosphorique, est précipitée par l'ammoniaque en très léger excès, à l'ébullition, et le précipité de sesquioxides recueilli et lavé sommairement est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant (la solution de l'alumine est lente et difficile). Ce précipité retient de l'acide molybdique. Il n'y a pas d'autre moyen de l'en séparer que l'acide sulfhydrique. Cette séparation est assez pénible. Il faut chauffer et laisser refroidir à plusieurs reprises en continuant le courant d'acide sulfhydrique. Mais avec un peu d'expérience on en vient à bout.

La liqueur séparée du sulfure de molybdène est bouillie pour chasser l'acide sulfhydrique, peroxydée et précipitée, après addition de chlorhydrate d'ammoniaque par un très léger excès d'ammoniaque. Les sesquioxides purs sont recueillis, lavés à l'eau bouillante, et pesés après incinération. On peut les redissoudre après fusion au carbonate de soude et y doser le fer par liqueurs titrées : on conclut l'alumine par différence.

Ou bien on peut, sans peroxyder le fer, précipiter l'alumine par la méthode Chancel. Je conseille d'employer exclusivement des sels ammoniacaux, les sels de soude occasionnant toujours une surcharge. Pour que la précipitation de l'alumine soit complète, il faut prolonger l'ébullition, en présence d'un excès d'hyposulfite d'ammoniaque, pendant trois heures au moins.

Les résultats sont rigoureusement exacts, la méthode ne comportant aucune erreur de principe ; mais, malgré les simplifications apportées, elle est beaucoup trop longue et trop laborieuse pour les besoins commerciaux. Il faut chercher mieux, tout en la conservant comme méthode de contrôle.

J'ai dû passer en revue, aussi rapidement que possible, les différentes méthodes proposées, tout en renvoyant aux sources pour plus de détails. Il résulte de cet examen qu'aucune d'elles ne joint à l'exactitude la rapidité et la sûreté de l'exécution. Les méthodes rigoureuses sont trop laborieuses pour être admises dans la pratique courante, et c'est là la véritable difficulté de la question.

J'espère l'avoir résolue par la méthode dont voici l'exposé.

(*A suivre.*)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 10 JANVIER 1896.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. Ch. MARIE, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielle, 43, rue du Temple, à Paris;

M. BRIZARD, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. LECOQ, élève à l'Institut chimique de Nancy;

M. SEIGNEURET (Louis), 67, rue Sellier, à Nancy;

M. CORNET (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy;

M. H. von PECHMANN, professeur de chimie organique à l'Université de Tubingen (Allemagne);

M. BERCÉ (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles, 112, rue de la Poste, à Bruxelles;

M. BIARNÈS, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. QUILLARD, 14, rue Godefroy, à Paris, présenté par MM. HANRIOT et HÉBERT;

M. HEILMANN (Paul), 37, rue Claude-Bernard, à Paris, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT.

M. le Président encore une fois remercie les membres de la Société chimique qui ont bien voulu s'associer à ses travaux et lui faciliter sa tâche, il ajoute qu'avant de quitter le fauteuil présiden-

tielle, il lui reste un devoir agréable à accomplir, c'est de décerner le prix Le Blanc; il rappelle en quelques mots les travaux remarquables de M. Gabriel Bertrand, et il ajoute que le conseil de la Société lui a attribué le prix Le Blanc.

M. MAQUENNE annonce que la *prochaine séance de la Société chimique aura lieu à la Sorbonne dans la salle des conférences de M. JOLY*; on entrera par la rue Saint-Jacques, porte en face l'entrée du lycée Louis-le-Grand.

MM. PRUD'HOMME, COLSON, BRUNEL, VARET et WINTER ont envoyé des mémoires.

On procède à l'élection du président et au renouvellement partiel du bureau et du conseil.

M. MOISSAN est nommé président pour 1896.

MM. TANRET et RIBAN sont nommés vice-présidents pour deux ans.

M. BÉHAL est nommé secrétaire pour deux ans.

M. BIGOT est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

Sont nommés membres du conseil :

MM. GRIMAU, MAQUENNE, WYROUBOFF et LAUTH.

En conséquence, le bureau et le conseil sont ainsi constitués pour 1896 :

Président : M. MOISSAN.

Vice-présidents : MM. BÉCHAMP, SUILLIOT, TANRET et RIBAN.

Secrétaires : MM. VERNEUIL et BÉHAL.

Vice-secrétaires : MM. LINDET et BIGOT.

Trésorier : M. PETIT.

Archiviste : M. CLOËZ.

Membres du conseil : MM. FRIEDEL, SCHUTZENBERGER, A. COMBES, HANRIOT, SCHEURER-KESTNER, ENGEL, ADRIAN, JOLY, GRIMAU, MAQUENNE, WYROUBOFF et LAUTH.

Membres du conseil non résidents : MM. HALLER, BARBIER, RAOULT et KOLB.

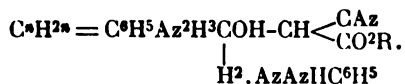
Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU MERCREDI 15 JANVIER 1896.

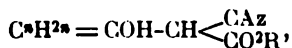
Présidence de M. HALLER.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

M. HALLER a montré dans une précédente communication que les éthers *acylcyanacétiques* de la forme $C^*H^{2n+1}-CO.CH<\begin{smallmatrix} CAz \\ CO^2R \end{smallmatrix}$ se combinent à deux molécules de phénylhydrazine pour fournir des composés représentés par la formule générale :

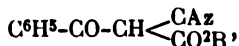


par suite, la forme tautomère :

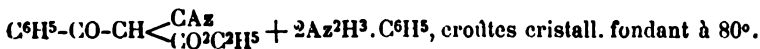
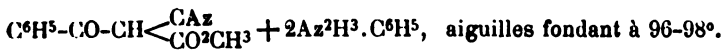


faisant ressortir deux fonctions acides, a été attribuée aux éthers primitifs.

Les *benzoylcyanacétates* de méthyle et d'éthyle



l'éther cyanomalonique $CH<\begin{smallmatrix} CAz \\ (CO^2C^6H^5)_2 \end{smallmatrix}$ traités par de la phénylhydrazine se combinent également à deux molécules de cette base pour donner naissance aux composés suivants :



Tous ces corps se décomposent facilement quand on essaie de les faire cristalliser. Abandonnés à eux-mêmes, ils brunissent et s'al-

tèrent spontanément. Parmi les produits de décomposition des deux premiers, on a isolé de la benzoylphénylhydrazine fondant à 168°.

La constitution de ces trois acides méthiniques ne se prête pas à l'interprétation que M. Haller a donnée des combinaisons analogues formées avec les éthers acylecyanacétiques de la forme $C^*H^{3*} + {}^1CO.CH < \begin{smallmatrix} CAz \\ CO^3R \end{smallmatrix}$. A moins de détacher un atome d'hydrogène du noyau benzénique, il est en effet difficile de trouver une formule tautomère des éthers benzoylcyanacétiques; la difficulté est encore plus grande quand il s'agit de l'éther cyanomalonique.

MM. GUNTZ et FÉRÉE ont mesuré la chaleur de dissolution dans HCl étendu du manganèse pyrophorique obtenu, par distillation dans le vide à 300°, de l'amalgame de manganèse, et de ce même manganèse calciné au rouge sombre. Ils ont trouvé que :

Mn pyrophorique dissous dans HCl ($1^{eq} = 2^{eq}$).....	+53,2 ^{cal}
Mn calciné.....	+52,8

Thomsen avait trouvé pour Mn fondu :

Mn fondu dissous.....	+49,7 ^{cal}
-----------------------	----------------------

Cette différence, de près de 4 calories, explique les affinités plus énergiques du manganèse pyrophorique.

M. PETIT a étudié l'action de la diastase sur l'amidon. On fait réagir une infusion de malt à froid sur un empois d'amidon à une température constante, jusqu'à disparition de réaction à l'iode. On arrête toute saccharification ultérieure par addition d'acide salicylique.

Si l'on représente par y la proportion de maltose brut formé pour 100 grammes d'amidon sec à la température x , le phénomène peut être figuré par deux courbes se raccordant :

$$\begin{aligned} y &= \beta \sin(\alpha - x) - ma(\alpha - x) & x \text{ de } 18 \text{ à } 56^\circ, \\ x &= \alpha \sin(\gamma - y) - m'b(\gamma - y) & x \text{ de } 56 \text{ à } 75^\circ. \end{aligned}$$

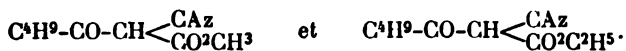
Le maximum de maltose a lieu à 47°.

Le pouvoir rotatoire rapporté à 1 gramme de dextrine dans 100 centimètres cubes, est minimum à 47°, passe par un maximum à 67-68°, point auquel la proportion de maltose diminue rapidement.

Cette étude, qui doit être faite sur plusieurs malts, montre que

les hydrates de carbone autres que le maltose sont de nature différente et comme pouvoir réducteur et comme pouvoir rotatoire suivant la température.

M. KLOBB, en faisant agir le chlorure de valéryle sur les éthers cyanacétiques sodés, d'après la méthode employée par M. Haller pour les homologues inférieurs, a obtenu les valérylcyanacétates de méthyle et d'éthyle



Pour purifier ce dernier, il faut le refroidir à -30° et séparer les portions restées liquides. La fonction acide est tellement marquée dans ces dérivés qu'ils attaquent les métaux avec dégagement d'hydrogène. M. Klobb a pu ainsi préparer directement des sels de fer, zinc, magnésium et cuivre. Bouillis avec de la potasse, ces éthers se scindent en acides valérique, acétique, carbonique, alcool et ammoniaque. Par ébullition prolongée avec l'eau, ils donnent 10/0 environ d'un corps cristallin blanc $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}$ qui paraît dériver de deux molécules du nitrile $\text{C}^4\text{H}^9\text{-CO-CH}^2\text{-CAz}$ par soustraction d'une molécule d'eau.

M. GUYOT a reproduit la tolylphénylphtalide de Pechmann par condensation des chlorures des acides benzoyl-o.-benzoïque et tolyl-o.-benzoïque respectivement avec le toluène ou le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Les produits préparés par les deux procédés sont identiques et donnent, par saponification et réduction, le même acide paratolyl-diphénylméthane orthocarbonique, composé bien cristallisé, fondant à 172° et qui se forme encore par condensation du toluène avec la monophénylphtalide. M. Guyot fait remarquer à cette occasion que l'acide obtenu par Gresly, en condensant le benzène avec la monotolylphtalide et que cet auteur considère comme un acide tolyldiphénylméthane-orthocarbonique n'est autre que l'acide triphénylméthane-orthocarbonique de Baeyer, avec lequel il a pu être complètement identifié. Il se produisait donc, dans la réaction de Gresly, une substitution du radical tolyle par le radical phényle.

M. Guyot décrit ensuite l'oxanthranol correspondant à la tolylphénylphtalide. C'est un corps bien cristallisé, fondant à 212° et dont les solutions sulfuriques présentent la coloration rouge violacée caractéristique de ce groupement.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 19. — Sur l'acide thioglyoxylique (*éthanethioloïque*);
par M. H. BRUNEL.

Dans une solution tiède et concentrée de carbonate de sodium (145 gr. de carbonate cristallisé et 50 gr. d'eau), je verse 130 grammes d'acide dichloracétique. Puis j'ajoute une solution aqueuse renfermant 250 grammes de monosulfure de sodium cristallisé ($\text{Na}^2\text{S} + 9\text{H}^2\text{O}$). J'abandonne le mélange à lui-même pendant un jour; il se colore en rouge. Je traite alors la solution par 110 grammes d'acide sulfurique et en l'épuisant par l'éther j'obtiens une dissolution fortement colorée que j'évapore dans le vide. Le résidu est une matière visqueuse, brun-rougeâtre, ne distillant pas dans le vide, sans décomposition. C'est de l'acide thioglyoxylique impur avec lequel j'ai pu obtenir le thioglyoxylate de plomb et l'éther éthylique de l'acide,

Thioglyoxylate de plomb. — En traitant une solution aqueuse de l'acide impur par l'acétate de plomb, j'obtiens un précipité jaunâtre amorphe, insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Ce sel se décompose lentement à l'air et devient noir.

Mis en suspension dans l'eau, il est décomposé par un courant d'acide sulfhydrique. La solution aqueuse d'acide thioglyoxylique ainsi obtenue donne, avec le nitrate d'argent, un précipité jaunâtre noircissant très rapidement à la lumière. Le thioglyoxylate de plomb répond à la formule $(\text{CHS} - \text{CO}^2)_2\text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Dosage du plomb.

Matière.....		0,2172 ^{gr}
SO^4Pb		0,1557
	Observé.	Calculé
Pb 0/0.....	48.8	pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}^2\text{O}^4\text{Pb}$. 49.1

Combustion.

Matière.....		0,1855 ^{gr}
H^2O		0,020
CO^2		0,091
	Observé.	Calculé.
C 0/0.....	12.9	11.4
H 0/0.....	1.0	1.4

Thioglyoxylate d'éthyle. — Je dissous l'acide impur dans l'alcool absolu et je fais passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution alcoolique refroidie. Lorsque la saturation est complète, je traite par l'eau : l'éther se sépare sous forme d'un liquide jaunâtre légèrement soluble dans l'eau et que je purifie par plusieurs distillations dans le vide. Il passe à 61° sous la pression de 3^{cm},6 de mercure. C'est un liquide incolore, d'odeur très forte, rappelant un peu celle de l'ail.

Combustion.

Matière.....		gr
CO ²		0,1724
H ² O.....		0,2525
		0,082
	Observé.	Calculé
		pour CHS-CO ² C ² H ⁵ .
C 0/0.....	39.8	40.6
H 0/0.....	5.3	5.0

Le rendement en éther est assez faible, car la distillation ne se fait pas sans décomposition. Le résidu est en effet une masse visqueuse jaune rougeâtre fortement colorée et qui, par refroidissement, laisse déposer en aiguilles cristallines le soufre qu'elle renferme en dissolution.

Action de l'oxyde mercurique sur l'acide thioglyoxylique (CHS-CO²H). — En faisant bouillir, au réfrigérant ascendant, pendant quelques heures, une solution aqueuse de l'acide impur avec de l'oxyde mercurique, il se forme du sulfure mercurique noir. La liqueur filtrée est jaunâtre et a une réaction fortement acide. On la neutralise avec du carbonate de chaux; on filtre et on additionne la solution d'un grand excès d'alcool : il se forme un précipité blanc jaunâtre qu'on reprend par l'eau bouillante; on filtre, et la liqueur abandonnée à l'évaporation laisse déposer des cristaux de glyoxylate de calcium :



Cette réaction fixe la constitution de l'acide.

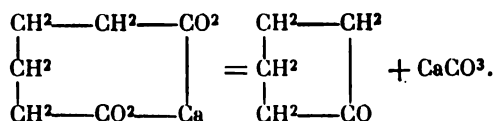
Je continue l'étude des sels de l'acide thioglyoxylique.

(Travail fait au laboratoire de la Faculté des sciences de Besançon.)

**N° 20. — Synthèse partielle du camphre;
par MM. J. BREDT et M. de ROSENBERG.**

J. Wislicenus a démontré qu'on obtient par la calcination de l'adipate de calcium, le représentant le plus simple des acétones à

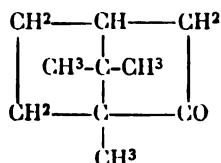
chaîne fermée, composé de cinq carbones, le cétopentène (oxopentaméthylène) :



Lorsqu'on soumet les homologues de l'acide adipique, moins riches en carbone, au même traitement, ils se comportent autrement. L'acide propylène-dicarbonique normal ne fournit pas, d'après les recherches faites jusqu'à maintenant, d'oxotétraméthylène, et des expériences nombreuses, répétées par plusieurs savants (1), ont démontré que, dans les conditions analogues, l'acide succinique ne fournit également pas d'oxotriméthylène.

Ces propriétés des acides sont en concordance avec l'ingénieuse théorie de M. de Baeyer (2) sur les tensions intramoléculaires des chaînes fermées, saturées ; théorie fondée sur des considérations goniométriques, se rattachant au modèle tétraédrique de M. de Kékulé. Cette théorie de M. de Baeyer suppose le noyau pentaméthylénique comme étant le plus stable, le triméthylénique le moins, et le tétraméthylénique occupant le rang intermédiaire de stabilité.

En 1893, J. Bredt (3) se basant sur la manière dont se comporte le camphre à l'oxydation et sur l'étude des produits qui en résultent, a émis l'idée que le camphre devait contenir deux noyaux pentaméthyléniques, l'un de ceux-ci étant un noyau cétopenténique (oxopentaméthylénique), et répondait à la formule suivante :



Le noyau de droite représente dans cette formule un noyau oxopentaméthylénique, dans lequel trois atomes d'hydrogène sont remplacés par les groupes CH^3 et deux par le radical bivalent



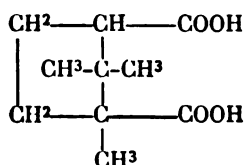
(1) D'ARCET, *Ann. Chim. Phys.*, t. 16, p. 214. — FUNARO, *D. ch. G.*, t. 14, p. 2240. — FEIST, *Berichte*, t. 28, p. 738.

(2) *Berichte*, t. 18, p. 2277.

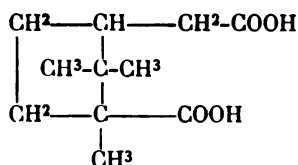
(3) *Berichte*, t. 26, p. 3052.

La formation du noyau oxopentaméthylénique, observée par J. Wislicenus à propos de la calcination de l'adipate de calcium, devrait se reproduire d'une façon analogue, si l'on calcinait le sel de l'acide adipique correspondant de la série camphorique. On produirait ainsi l'oxopentaméthylène substitué que nous venons de citer, c'est-à-dire le camphre même.

Or, l'acide hydroxycamphocarbonique obtenu en 1879 par M. Haller (1) représente, selon les formules suivantes, l'acide adipique de la série camphorique comme étant l'homologue de l'acide camphorique

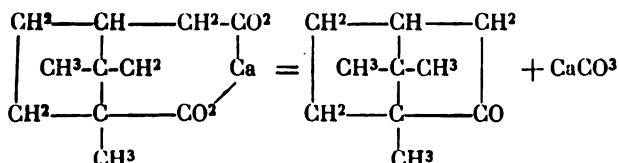


Acide camphorique.

Acide hydroxycamphocarbonique.
(Acide homocamphorique.)

Les groupes carboxyliques de cet acide, pour lequel le nom d'acide homocamphorique paraît le mieux choisi, sont séparés par quatre atomes de carbone, comme dans l'acide adipique.

En conséquence, la calcination de son sel de calcium devrait produire du camphre, comme nous l'avons fait observer tout à l'heure :



Cette expérience offrant un intérêt tout particulier quant à la solution du problème du camphre, nous l'avons faite avec des quantités assez considérables d'acide homocamphorique et nous avons obtenu le camphre, répondant à peu près à 70 0/0 de ce que la théorie exige, possédant toutes les propriétés du camphre droit ordinaire, duquel nous sommes parti pour la préparation de l'acide homocamphorique.

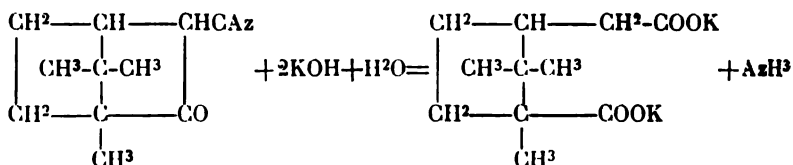
M. Haller (2) avait déjà observé l'odeur du camphre lorsqu'il a calciné l'homocamphorate de plomb, ce qui lui fait dire que le sel

(1) Thèses présentées à la Faculté de médecine de Paris.

(2) *Ibid.*

de plomb se scinde sous l'influence de la chaleur en un corps à odeur camphrée et en carbonate de plomb. Il n'est plus douteux maintenant que M. Haller s'était trouvé en présence du camphre synthétique. Mais il s'est borné à constater la production d'un corps ayant toutes les apparences du camphre, sans vérifier par l'expérience l'identité de ces propriétés chimiques et physiques avec celles du camphre naturel.

Acide homocamphorique. — La saponification du camphre cyané provoque la rupture du noyau et l'on obtient l'acide homocamphorique suivant l'équation



L'excellent procédé de préparation du camphre cyané, indiqué par MM. Claisen, Bishop et Sinclair (1), nous a permis de l'obtenir sans difficulté, en grandes quantités, en partant de l'oxynéthylène-camphre (forinyl-camphre) (2). Nous l'avons saponifié par ébullition avec une lessive aqueuse de potasse concentrée (25 0/0 de potasse) pendant trente-six heures. 30 grammes de camphre cyané nous ont donné à peu près 20 grammes de l'acide. Précipité par l'acide sulfurique étendu, il se présente, après séchage, sous la forme d'une poudre blanche très légère. Ce corps, dissous dans de l'eau bouillante, se dépose, après refroidissement de la solution, sous forme de petits cristaux (fondant à 234°). Nous l'avons transformé par double décomposition de son sel de calcium avec le nitrate d'argent en son sel d'argent, pour en faire l'analyse.

Le sel d'argent $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ag}_2$ est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau qui, séchée à l'abri de la lumière dans le vide, se teint quand même légèrement en jaune. Soumis à l'analyse, il a donné les chiffres ci-dessous :

I. Matière.....	0,3958 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,4467
Eau.....	0,1481
II. Matière.....	0,3102
Argent.....	0,1562

(1) *Liebig's Annalen*, t. 281. p. 349.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 1, p. 503.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{10}O^4Ag^2$.
C.....	30.77	30.84
H.....	4.14	3.73
Ag.....	50.35	50.46

Sel de calcium $C^{11}H^{10}O^4Ca + 7 aq.$ — Nous avons obtenu ce sel en ajoutant à une solution claire de l'acide dans de l'eau bouillante du carbonate de calcium en excès. Par concentration, après filtrage, nous avons obtenu le sel sous forme de petites aiguilles. Il se dissout dans l'eau plus facilement à froid qu'à chaud. Le sel préparé de cette façon renferme, d'après nos analyses, sept molécules d'eau (M. Haller n'en trouve que six). Il ne perd cette eau que vers la température de 140° . Pour les analyses, nous avons préparé la substance en chauffant au bain-marie une solution saturée à froid et en recueillant la cristallisation très pure, produite par l'échauffement.

Le sel, séché à l'air, a donné les chiffres suivants :

I. Matière (séchée à 130°).....	0,3382 ^{gr}
Eau.....	0,1115
$CaSO^4$	0,1183
II. Matière (séchée à 140°).....	0,1652
Eau.....	0,0550
$CaSO^4$	0,0577

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	$C^{11}H^{10}O^4Ca + 6 aq.$	$C^{11}H^{10}O^4Ca + 7 aq.$
Eau.....	32.97	33.29	30.00	33.3
$CaSO^4$	10.27	10.23	11.11	10.5

Camphre synthétique. — Nous avons distillé le sel de calcium dans un courant d'acide carbonique en nous servant d'une grille à analyse. Le produit distillé se condense à l'extrémité du tube sous forme d'un sublimé sirupeux brun-jaunâtre. En même temps il se dégage de lourdes vapeurs d'une odeur empyreumatique, dégagement qui diminue lorsqu'on chauffe doucement. Séché sur de l'argile poreuse, le sublimé se présente sous la forme d'un corps solide blanc-grisâtre. Pour le purifier, nous l'avons distillé dans la vapeur d'eau. Le produit, qui se solidifie dans le réfrigérant, est encore souillé par des traces d'une huile jaune, d'odeur pénétrante, rappelant celle de la pinacolinc, et qui annihile absolument l'odeur du camphre. Pressé pendant une nuit entre deux plaques poreuses, le corps se présente sous forme d'une substance blanc de neige,

exhalant l'odeur et doué de la consistance un peu pâteuse du camphre. Le point de fusion est exactement de 175°.

L'analyse nous a donné les chiffres suivants :

Matière.....		0 ^{gr} ,1805
Acide carbonique.....		0,5216
Eau		0,1694
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C	78.78	78.94
H	10.41	10.52

La calcination du sel de calcium, répétée plusieurs fois, donne un rendement de plus de 2 grammes de camphre, provenant de 6 grammes de sel — à peu près 70 0/0 de la théorie.

Pour en préciser l'identification, nous avons préparé l'oxime d'après le procédé de M. Auwers (1), modifié par M.W.Thiel (2). Nous l'avons obtenu en état de parfaite pureté ; elle fondait à 119°. Nous avons constaté par l'expérience, que ce point de fusion est identique à celui d'une oxime provenant du camphre naturel. Comme M. Wallach (3) l'a du reste remarqué, le point de fusion de 115°, trouvé par M. Auwers, n'est pas exact.

L'analyse de l'oxime a donné les chiffres ci-dessous :

Matière.....		0 ^{gr} ,2876
Température.....		24°2
Pression.....		751 ^{mm}
Azote.....		21 ^{cc} ,2
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹¹ AzO.
Az	8.23	8.38

Pour examiner le pouvoir rotatoire du camphre synthétique, nous avons comparé deux solutions alcooliques de concentration égale, obtenues par dissolution des matières pesées dans des fioles à volume marqué, dont l'une contenait 15 grammes de camphre naturel dans 250 centimètres cubes, l'autre 1^{gr},5 du produit de la calcination dans 25 centimètres cubes. 25 centimètres cubes de ces solutions pesaient 20^{gr},0789. Donc, leur densité approximative était 0,8031. Elles contenaient 7^{gr},470 de camphre et 92^{gr},530 d'alcool pour 100 grammes de la solution.

(1) *Berichte*, t. 22, p. 605.

(2) *Dissertation*. Leipzig, 1892.

(3) *Liebig's Annalen*, t. 259, p. 331.

L'expérience faite à l'aide d'un appareil Laurent dans un tube de 200 millimètres, donnait, pour les deux solutions, une déviation identique de $+ 5^{\circ},5$.

La formule $[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{l.c}$ (1), donne

$$[\alpha]_D = 42^{\circ},36;$$

la formule $[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{l.p.d}$ donne

$$[\alpha]_D = 42^{\circ},30.$$

De même $[\alpha]_D$, calculé pour une solution de 92,53 0/0 d'alcool d'après la formule :

$$[\alpha]_D = 54^{\circ},38 - 0^{\circ}\text{r},1614 q + 0^{\circ}\text{r},0003690 q^2 \quad (2)$$

donne :

$$[\alpha]_D = 42^{\circ},60.$$

Le pouvoir rotatoire du camphre, qui formait notre point de départ, n'ayant été aucunement modifié par la température élevée que nous lui avons fait subir, se trouve ainsi être d'accord avec les expériences de M. Beckmann (3). Celui-ci trouvait que le camphre reste complètement indifférent contre les influences qui, en général, détruisent ou diminuent le pouvoir rotatoire des corps actifs sur la lumière polarisée. Cette propriété du camphre, qui se retrouve dans ses dérivés, paraît très remarquable au point de vue d'une théorie sur la dissymétrie spéciale de ces corps.

Le fait que nous avons vainement tenté d'obtenir l'anhydride de l'acide homocamphorique, vient compléter l'analogie entre l'acide homocamphorique et l'acide adipique, mentionnée au commencement de ce travail.

L'acide adipique ne jouit pas de la propriété de se transformer en anhydride dans les conditions qui effectuent facilement d'emblée cette transformation chez l'acide propylène-dicarbonique normal.

La même différence existe entre les acides camphorique et homocamphorique. Le premier est facilement transformé en anhydride, le second n'est pas changé par l'action des réactifs déshydratants.

(1) c signifie le chiffre des grammes de matière dans 100 centimètres cubes de la solution.

(2) q signifie le chiffre des grammes d'alcool dans 100 grammes de la solution.

3) *Liebig's Annalen*, t. 250, p. 352.

M. Haller(1) a observé que, sous l'action de la chaleur, l'acide homocamphorique se sublime sans perte d'eau. D'après l'excellent procédé de M. Anschütz, nous avons chauffé en tube scellé, à 100° pendant quelques heures, l'acide homocamphorique avec du chlorure d'acétyle. L'acide s'est dissous ; mais en ouvrant le tube, nous n'avons trouvé ni pression, ni dégagement d'acide chlorhydrique ; l'acide homocamphorique se retrouvait intacté.

Les faits permettent de considérer l'acide homocamphorique comme représentant l'acide adipique dans la série camphorique.

(Travail fait au laboratoire de la Faculté de Bonn.)

N° 21. — Nouvelle synthèse de la parafuchsine et de ses dérivés mono-, di-, tri- et tétraalcoylés ; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Antérieurement, et à l'occasion d'un cas particulier (2), j'ai exposé le principe de la méthode qui permet de réaliser une nouvelle synthèse de la parafuchsine et de ses dérivés mono-, di-, tri- et tétraalcoylés.

Les p.-nitrodiamidotriphénylméthanés, où les deux amidogènes sont alcoylés en tout ou en partie, se transforment par une réduction ménagée en hydroxylamines. Celles-ci, sous l'action des acides minéraux étendus, à froid, mais mieux à chaud, donnent la matière colorante.

Le meilleur procédé pour préparer l'hydroxylamine consiste à faire réagir à froid la poudre de zinc sur la leucobase nitrée, dissoute dans les acides chlorhydrique ou sulfurique très étendus (1 leucobase, 2 acide, 200 eau, 1 zinc en poudre). On agite de temps à autre la fiole qui contient le mélange. Un contact d'un quart d'heure semble convenable pour opérer favorablement la transformation en hydroxylamine qui, du reste, n'est jamais intégrale : ou bien il reste de la leucobase nitrée inaltérée, facile à reconnaître au moyen de l'acide acétique et du bioxyde de plomb, qui la colorent généralement en vert ; ou bien la réduction trop avancée a donné naissance à de la leucobase triaminée.

La liqueur, légèrement acidulée, si c'est nécessaire, est filtrée et chauffée jusqu'à l'ébullition, ce qui détermine la coloration, et enfin additionnée d'acétate de soude, pour séparer les leucobases nitrées.

(1) Thèses.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 913.

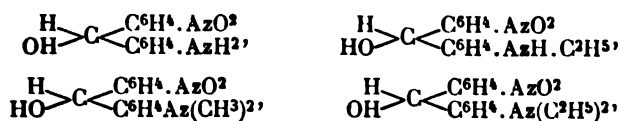
ou triaminée par filtration. Le zinc est éliminé au moyen de la soude caustique. Il ne reste plus, pour purifier la base de la matière colorante, qu'à la dissoudre dans l'alcool ou tout autre dissolvant approprié.

La préparation des parafuchsines substituées revient donc à celle des p.-nitrodiamidotriphénylméthanés.

Les termes mono- et trialcylés s'obtiennent en passant par les p.-nitroamidodiphénylhydrols mono- et dialcylés, que l'on condense ultérieurement avec l'aniline ou une monamine secondaire dérivée de l'aniline.

Les termes tétraalcylés, à radicaux alcooliques différents dans les deux noyaux phényliques, proviennent de la condensation avec un benzhydrol dialcylé d'une monamine tertiaire dérivée de l'aniline.

Les hydrols suivants ont été préparés d'après la méthode d'Albrecht (1) :



c'est-à-dire en faisant réagir, en présence d'acide chlorhydrique concentré, la p.-nitrobenzaldéhyde sur l'aniline, la monoéthylaniline, la diméthylaniline et la diéthylaniline.

Les deux premiers sont assez solubles dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent par refroidissement en aiguilles jaunes. Le troisième a été décrit par M. Albrecht. Le dernier se présente sous forme de petits cristaux orangés. J'ai trouvé, pour les points de fusion de ces hydrols, les nombres suivants :

139-140°, 101-102°, 95-96°, 69-70°.

L'introduction de radicaux alcooliques dans l'amidogène abaisse donc le point de fusion, et d'autant plus qu'ils sont plus lourds. Néanmoins, un C^2H_5 a moins d'action que deux CH_3 fixés au même atome d'azote. On verra plus loin quelque chose d'analogue pour les parafuchsines substituées, où l'introduction dans l'amidogène de radicaux alcooliques pousse la nuance au bleu.

Ces p.-nitrohydrols, traités à froid et en solution acide étendue par la poudre de zinc, puis chauffés après filtration, se colorent en rouge plus ou moins violacé ; mais la coloration n'est pas perma-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1889, t. 2, p. 450.

nente et disparaît par le refroidissement ou l'addition d'acétate de soude. Cette réaction permet de juger de leur état de pureté et de s'assurer qu'ils ne renferment pas de p.-nitrodiamidotriphénylméthane, qui aurait pu se former en même temps.

Préparation des parafuchsines substituées.

I. *Parafuchsine*. — Le p.-nitrodiamidotriphénylméthane a été décrit par M. O. Fischer (1). Je l'ai préparé d'après sa méthode.

II. *Parafuchsine monoéthylée* — Condensation du p.-nitroéthylamidobenzhydrol avec l'aniline, ou du p.-nitroamidobenzhydrol avec la monoéthylaniline, en présence d'acide sulfurique concentré, à la température de 75° (2). Les couleurs obtenues sont identiques.

III. *Parafuchsine diéthylée (deux noyaux)*. — Condensation de la p.-nitrobenzaldéhyde avec la monoéthylaniline, en présence d'alcool absolu et d'acide sulfurique concentré (3).

IV. *Parafuchsine diméthylée (un noyau)*. — Condensation du p.-nitrodiméthylamidobenzhydrol et de l'aniline, en présence d'acide sulfurique concentré.

V. *Parafuchsine diéthylée (un noyau)*. — Condensation du p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol et de l'aniline, en présence d'acide sulfurique concentré.

VI. — *Parafuchsine éthylée, diméthylée*. — Condensation du p.-nitrodiméthylamidobenzhydrol et de la monoéthylaniline, en présence d'acide sulfurique concentré.

VII. *Parafuchsine triéthylée*. — Condensation du p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol et de la monoéthylaniline, en présence d'acide sulfurique concentré.

VIII. *Parafuchsine tétraméthylée*. — Condensation de 1 molécule de p.-nitrobenzaldéhyde et de 2 molécules de diméthylaniline, en présence de chlorure de zinc.

IX. *Parafuchsine diméthylée, diéthylée*. — Condensation du p.-nitrodiméthylamidobenzhydrol et de la diéthylaniline, en présence d'acide sulfurique concentré.

X. *Parafuchsine tétraéthylée*. — Condensation de 1 molécule de p.-nitrobenzaldéhyde et de 2 molécules de diéthylaniline avec du chlorure de zinc.

La série complète des parafuchsines méthylées et éthylées com-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1882, t. 38, p. 327.

(2) NOELTING, *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 6, p. 635.

(3) NOELTING, *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 5, p. 393.

prend, en outre, les dérivés monométhylé, diméthylé (2 noyaux), méthylé-éthylé, méthylé-diéthylé, triméthylé, ce qui porterait leur nombre à quatorze. Seuls, les termes tri- et tétraméthylé sont connus (1). Huit, sur les neuf fuchsines substituées que j'ai préparées, sont donc nouvelles.

La teinture de la soie, au moyen de ces matières colorantes, montre nettement l'influence des substitutions de radicaux méthyle et éthyle dans deux des amidogènes de la parafuchsine.

L'introduction d'un seul éthyle change absolument la couleur de la parafuchsine, qui est transformée en un violet très rouge. Deux éthyles, répartis dans deux noyaux phéniliques, rendent la nuance du violet un peu moins rouge. Mais deux éthyles, et même deux méthyles, fixés sur un même azote, poussent plus la nuance au bleu que deux éthyles appartenant à deux noyaux différents. Les termes suivants deviennent d'un violet de plus en plus bleuâtre, dont le maximum est atteint par la parafuchsine tétraéthylée (2).

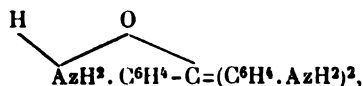
Les conclusions à tirer de ces faits sont les suivantes :

1° D'une manière générale, la nuance primitive de la parafuchsine passe au violet d'autant plus bleuâtre que le nombre et le poids des radicaux alcooliques substitués est plus élevé.

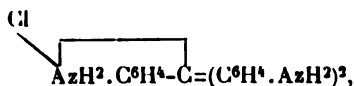
2° Il faut tenir compte de la manière dont les radicaux alcooliques entrent dans l'amidogène, c'est-à-dire isolément ou par paires. Cette dernière influence l'emporte sur celle du poids.

Le procédé de synthèse que j'ai décrit dans cette note me semble aussi prêter son appui à la théorie qui envisage la rosaniline et les bases analogues comme des carbinols.

Récemment (3), M. Hugo Weil a proposé pour la pararosaniline, par exemple, au lieu de la formule $\text{HO}-\text{C}\equiv(\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}^2)^3$, la formule suivante :



parallèle à celle de la parafuchsine



de MM. E. et O. Fischer.

(1) NOELTING, *Conférences de la Société chimique* (1889-1892), p. 249.

(2) Le dérivé triéthylé semble plus bleu que le dérivé tétraméthylé; ce résultat est admissible.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 14, p. 1093.

Au lieu d'admettre que, dans ma réaction, l'hydroxyle du groupe AzH.OH se transporte d'un bloc pour prendre la place de l'hydrogène méthanique, il faudrait supposer que l'atome d'oxygène de cet hydroxyle chemine isolément, déplace l'hydrogène méthanique en le rejetant sur l'azote d'un des noyaux phényles (qui deviendrait pentavalent de ce fait) et finit par s'unir à la fois au carbone méthanique et audit azote.

Cette hypothèse de la scission de l'hydroxyle en ses deux éléments semble peu vraisemblable. La véritable interprétation du phénomène consiste à le considérer comme une simple transposition moléculaire et, partant, les rosanilines comme des carbinols.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 22. — Sur le dosage de l'alumine dans les phosphates (II);
par **M. Henri LASNE.**

CHAPITRE III. — Méthode nouvelle.

Depuis longtemps j'ai commencé à chercher dans une voie toute différente de celles qui précèdent, et, après de nombreuses expériences de vérification et de contrôle, je crois être arrivé à une méthode destinée à donner toute satisfaction : elle est plus rapide qu'aucune de celles que je viens d'énumérer, et ne le cède pas en exactitude aux plus laborieuses.

La solution du phosphate doit être privée de silice, mais peut contenir, avec l'alumine, toutes les bases qui se rencontrent habituellement dans les phosphates : chaux, magnésie, fer, manganèse : condition facile à remplir.

Si l'on verse une semblable solution dans une lessive de soude, employée en excès, et si l'on a soin d'ajouter assez d'acide phosphorique, à l'état de phosphate de soude pour saturer toutes les bases, seule l'alumine se dissout, avec l'excès d'acide phosphorique ; les protoxydes se séparent à l'état de phosphates, le sesquioxyde de fer à l'état libre. Ce résultat est complété en maintenant pendant une demi-heure le mélange à une température voisine de 100° .

Au moment du mélange, il se produit d'abord un précipité gélatineux, incolore, presque transparent, qui peu à peu se concrète et se colore : le phosphate de fer formé d'abord se décompose au contact de la soude en excès, à mesure que la température s'élève. L'alumine se dissout complètement (*N. J.* 6 et 7).

J'ai eu soin de vérifier nombre de fois que la solution de l'alu-

mine est complète quand il y a excès de soude suffisant (soit environ 1 gramme de soude libre par 100 centimètres cubes de liquide), et assez d'acide phosphorique pour saturer les protoxydes. Cette constatation était très importante, car il est indiqué, dans la séparation classique de l'alumine par les alcalis caustiques, qu'une partie de ce corps est entraînée par le précipité d'oxyde de fer. Je puis affirmer qu'il n'en est rien dans le cas actuel, et je renvoie à ce sujet aux notes justificatives (*N. J.* 8.) où j'indique les précautions à prendre pour vérifier mon affirmation.

On pourrait filtrer et laver ; mais cela serait long et difficile et pourrait entraîner des erreurs ; il vaut mieux faire un volume déterminé qu'on peut corriger du volume occupé par le précipité, filtrer à sec, et prendre une partie aliquote pour continuer l'analyse dont on calculera les résultats en conséquence (*N. J.* 9).

Nous sommes donc en présence d'une liqueur contenant toute l'alumine, en même temps qu'un excès considérable de soude et de l'acide phosphorique, mais pas d'autres bases (en l'absence bien entendu de la glucine et de la silice).

Aucun procédé de précipitation ne réussit à séparer l'alumine de la soude : le précipité retient toujours une certaine proportion d'alcali, qui causerait une surcharge (*N. J.* 12). On ne peut pas non plus avoir un précipité de composition fixe étant donné qu'on n'est pas maître de la proportion d'acide phosphorique : le phosphate d'alumine obtenu possède une constitution *graduellement* variable, qui dépend : d'une part, de l'excès d'acide phosphorique ; de l'autre du mode de précipitation (*N. J.* 11 et 12, 17 et 21).

On obtiendra donc un premier précipité, dont la composition n'est pas exactement connue, mais est voisine du phosphate neutre d'alumine, et qui ne contient qu'une faible proportion de soude. Ce précipité étant recueilli et dissous dans l'acide chlorhydrique faible, on est maître d'opérer une seconde précipitation dans des conditions absolument déterminées.

Après avoir acidulé la liqueur, et l'avoir additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtiendra le premier précipité par l'addition d'un très léger excès d'ammoniaque. Cette méthode est préférable en ce que la précipitation de l'alumine est intégrale (*N. J.* 21). La proportion de soude entraînée n'a pas d'influence sur la deuxième précipitation (*N. J.* 12). Le lavage de ce précipité serait fort long, mais n'est pas nécessaire. Il se redissout avec la plus grande facilité dans l'acide chlorhydrique étendu, au contraire de l'alumine pure dont la dissolution est très pénible.

Le produit de la deuxième précipitation devra être lavé à fond.

Or, j'ai remarqué que l'hyposulfite d'ammoniaque donnait un précipité grenu et facile à laver, comme est l'alumine dans le procédé Chancel. Il présente sur ce dernier l'avantage d'être obtenu très rapidement, une demi-heure d'ébullition suffisant pour qu'il ne reste plus d'alumine en solution, pendant qu'en l'absence de phosphore, il faut trois heures et plus pour obtenir ce résultat. Pour plus de sûreté et afin de ne pas prolonger l'ébullition outre mesure, on ajoutera après une demi-heure 4 à 5 gouttes d'une solution saturée d'acétate d'ammoniaque : précaution presque toujours inutile. J'ai déterminé les conditions à remplir pour que la réaction soit complète et que la composition du précipité soit bien connue (*N. J.* 25).

M. Ad. Carnot avait déjà, dans plusieurs mémoires (1), conseillé l'emploi des hyposulfites et des acétates pour la séparation de l'alumine, à l'état de phosphate, d'avec le fer, mais dans des conditions notablement différentes, l'hyposulfite servant à réduire le fer, et le phosphate d'alumine étant ensuite précipité par l'addition d'acétate.

De l'ensemble d'expériences relatées dans les notes justificatives, j'ai déduit les données pratiques suivantes :

Pratique de la méthode. Quantité à employer. — 2 centigrammes d'alumine dans le précipité final sont largement suffisants pour assurer l'exactitude ; mais on peut opérer sur un poids d'alumine atteignant, dépassant même 1 décigramme sans qu'il en résulte de l'embarras. La plupart des phosphates commerciaux titrant plus de 2 0/0 d'alumine, si on opère de manière à ce que le précipité final corresponde à 1 gramme de matière première on sera le plus souvent dans de bonnes conditions ; si cependant on opérât sur une substance très pauvre, on pourrait forcer la prise d'essai dans de très grandes proportions, en modifiant seulement quelques détails, comme on le verra.

Un poids connu de phosphate étant attaqué par l'acide chlorhydrique, additionné ou non d'acide nitrique, puis évaporé à sec et humecté plusieurs fois pour bien insolubiliser la silice, est repris par l'acide chlorhydrique étendu au vingtième de manière à ne pas employer plus de 1 gramme à 1^{er},50 d'acide à 20° par gramme de phosphate (*N. J.* 1, 2 et 3).

On peut alors soit filtrer et laver, soit faire un volume déterminé,

(1) Ad. CARNOT, *Comptes rendus*, 7 avril 1884, 15 décembre 1890, 15 et 22 mars 1896; *Moniteur scientifique*, janvier 1891; Rapport à la Commission d'essai des matériaux, 1893.

jeter sur un filtre sec et prélever une partie aliquote du liquide clair : soit par exemple une quantité correspondant à 1^{re},25 de phosphate.

D'un autre côté, on a pesé (au décigramme) 5 grammes de soude caustique exempt de silice et d'alumine (Le produit obtenu, en précipitant le sulfate de soude par la baryte, est celui qui convient le mieux). On la fait fondre dans une capsule de nickel avec 10 centimètres cubes d'eau environ. La quantité de soude à employer doit être calculée ainsi : 2 grammes par gramme de phosphate, plus 1 gramme par 100 centimètres cubes du volume final (Ici nous ferons 250^{cc}). On ajoute alors à la liqueur 1 gramme de phosphate de soude à 20 0/0 environ d'acide phosphorique. Il faut faire attention que la liqueur doit contenir assez d'acide phosphorique pour saturer complètement la chaux et qu'il reste en plus un excès de 1 décigramme au moins. Il faudra donc forcer un peu la dose indiquée si le phosphate est très riche en carbonate; pour certaines craies phosphatées, on irait jusqu'à 2 grammes. Ces évaluations deviennent rapidement familières (*N. J.* 7-8).

La liqueur de soude ainsi préparée, on verse en mince filet le liquide à analyser, en agitant constamment avec une spatule métallique, puis on chauffe au bain de sable vers 100°. Une demi-heure suffit pour que la réaction soit complète, mais il n'y a nul inconvénient à prolonger, pour plus de sûreté, pendant une heure. On agite de temps en temps.

Après refroidissement, on introduit dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes et on complète jusqu'au trait; on peut pour tenir compte du volume du précipité, ajouter 5 dixièmes de centimètres cubes d'eau; on agite fortement à plusieurs reprises et on laisse une demi-heure en contact, pour permettre la diffusion du liquide qui imprègne le précipité, puis on verse sur un filtre sec. On prélève 200 centimètres cubes du liquide filtré, terminant ainsi l'opération sur 1 gramme du phosphate à analyser (*N. J.* 9).

Dans un vase conique, on sature ces 200 centimètres cubes par l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à dissolution du précipité formé d'abord; on ajoute 25 centimètres cubes d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 125 grammes par litre; enfin de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. On chauffe alors, et la liqueur étant à une température voisine de l'ébullition, on ajoute avec précaution de l'ammoniaque étendue; la liqueur chaude ne doit exhaler qu'une faible odeur ammoniacale; il est très important qu'il n'y ait pas grand excès. On fait bouillir cinq minutes (*N. J.* 24).

On laisse déposer quelques instants et on filtre la liqueur encore chaude, on égoutte le précipité et on lave une fois seulement le vase et le filtre. Puis on redissout le tout dans 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au 1/20°, chauffé vers 100°. La liqueur, réunie aux eaux de lavage du filtre dans un vase conique, est additionnée d'abord de 3^{cc},5 d'une solution à 10 0/0 de phosphate d'ammoniaque. Cette solution doit contenir environ 53^{gr},4 d'acide phosphorique par litre; c'est donc 0^{gr}.187 d'acide phosphorique *en excès* que contient le liquide à précipiter; cette condition doit être réalisée aussi exactement que possible (*N. J.* 25).

On neutralise par l'ammoniaque jusqu'à léger précipité persistant qu'on redissout avec précaution dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu (au 1/10°); la liqueur doit s'éclaircir graduellement après agitation. Ce résultat obtenu, on ajoute 1^{cc},5 d'hypo-sulfite d'ammoniaque, soit 10 centimètres cubes d'une solution à 150 grammes par litre. On porte le volume à 250 centimètres cubes environ, qu'on a pu marquer sur le vase conique au moyen d'une étiquette, puis on porte à l'ébullition, qu'on continue pendant 30 minutes en complétant le volume par des additions d'eau quand il vient à diminuer. Au bout de ce temps, la précipitation est généralement complète. Néanmoins, pour plus de sûreté, on ajoutera, après avoir suspendu un instant l'ébullition, 4 à 5 gouttes d'une solution saturée d'acétate d'ammoniaque. Ce sel qui, en grande quantité, dissout du phosphate d'alumine, n'a pas d'influence à aussi faible dose. On fait bouillir à nouveau pendant cinq minutes (1).

On laisse déposer quelques instants et on filtre la liqueur encore chaude. Le précipité n'adhère pas aux parois du vase et se réunit facilement sur le filtre; on lave 7 à 8 fois à l'eau bouillante, ce qui se fait très vite. (Mélangée aux eaux de lavage, la liqueur filtrée devient souvent opaline; mais il est facile de constater que c'est là un précipité de soufre produit par oxydation).

Le filtre desséché est incinéré au Bunsen, puis maintenu pendant quinze minutes au rouge blanc du chalumeau avant d'être pesé (*N. J.* 5). Sa composition est alors exactement $\text{P}^{\text{O}}_5, \text{Al}^{\text{O}}_3$. Si l'on s'est tenu dans les proportions indiquées, son poids, multiplié par le facteur 0,418, donne le poids de l'alumine qu'il renferme (*N. J.* 25).

(1) J'ai reconnu que même en l'absence de projections apparentes il se produisait des pertes par entraînement, pertes très faibles il est vrai, mais qu'on peut complètement éviter en surmontant le vase conique d'un réfrigérant ascendant refroidi simplement au contact de l'air. On évite en même temps, tout au moins partiellement, la concentration du liquide (*N. J.* 26-30).

Il y a, dans cette seconde précipitation, légère perte d'alumine, que des expériences précises m'ont permis de fixer exactement à 0^{me},8 ; c'est une solubilité qui ne dépend que du volume et de la composition du liquide, mais non du poids du précipité (*N. J.* 27). On peut donc légitimement ajouter 0^{me},8 au poids d'alumine trouvé ci-dessus, au même titre qu'on retranche le poids des cendres du filtre.

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- 1° Elle est d'une exactitude rigoureuse (*N. J.* 28 et 29);
- 2° Elle est très rapide. Le dosage complet peut être effectué en une seule journée, au lieu de quatre jours et plus que demandent les autres méthodes exactes, telles que la méthode oxalique;
- 3° Elle n'expose pas à trouver de l'alumine là où il n'y en a pas, comme les méthodes nécessitant le calcul de différences sur des précipités complexes obtenus dans des conditions mal définies : on pèse du phosphate neutre d'alumine, c'est-à-dire un composé défini du corps à doser;
- 4° Elle n'expose pas à obtenir des précipités dont le lavage est d'une lenteur désespérante, comme est le phosphate d'alumine obtenu en présence de l'acide acétique ou par l'ammoniaque;
- 5° Elle ne met pas en œuvre l'acide molybdique avec tout le cortège de difficultés qu'il entraîne;
- 6° Elle permet le dosage de quantités très faibles d'alumine, car on peut, sans difficulté, opérer sur 4 à 5 grammes de matière; il suffit d'augmenter convenablement les quantités de soude et de phosphate de soude. La marche ultérieure de l'analyse n'est pas modifiée.

Nous pensons qu'après vérification de nos indications, elle doit être universellement acceptée.

Nous ajouterons même qu'elle ne nous semble pas devoir être appliquée seulement dans le cas des phosphates, mais toutes les fois qu'on veut doser l'alumine seule dans un mélange complexe. On arrive alors à cette conséquence assez imprévue, d'être amené à ajouter à la solution de l'acide phosphorique, en quantité suffisante pour saturer toutes les bases, alors que la présence de ce corps semblait un embarras insurmontable.

Il suffit, pour pouvoir l'appliquer, qu'il ne se trouve pas en solution de corps tels que le plomb ou le zinc, donnant avec la soude des composés solubles. Or, le plus souvent l'élimination préalable de ces corps se fait facilement, en liqueur convenablement acidifiée, par l'hydrogène sulfuré.

D'autre part, il convient de remarquer que l'absence complète

d'acide phosphorique est nécessaire pour que les méthodes usuelles donnent des résultats rigoureux. Le caractère général de la méthode que je propose étant ainsi mis en évidence, je n'insiste pas davantage pour ne pas abandonner plus longtemps mon sujet spécial.

CHAPITRE IV. — *Notes justificatives.*

NOTE I. — *Sur l'influence des différents modes d'attaque appliqués à un phosphate, relativement à la silice et à l'alumine.*

1. On a opéré sur un phosphate qui titrait 29,48 0/0 d'acide phosphorique et 2,25 0/0 d'alumine, ce qui correspond à 7,635 0/0 d'acide phosphorique, comme nous rapporterons les chiffres pour les rendre comparables (voir chap. I).

Dans le superphosphate obtenu, titrant 15,67 0/0 d'acide phosphorique, on a trouvé dans le résidu insoluble :

Pour cent d'acide phosphorique.

Alumine	0.805
Silice.....	11.940

Appliqués au phosphate ci-dessus, les différents modes d'attaque (voir chap. I) ont laissé dans le résidu insoluble les quantités suivantes :

	Alumine.	Silice.
Acide sulfurique concentré à chaud.....	0.644	7.00
Acide chlorhydrique à l'ébullition.....	1.152	6.22
Eau régale à l'ébullition.....	1.065	7.91
Acide chlorhydrique évaporé à sec.....	0.895	10.25
Eau régale évaporée à sec.....	0.807	10.20

3. *Alumine.* — Il résulte du tableau précédent que c'est l'évaporation à sec, en présence des acides volatils, qui donne les résultats les plus voisins de ce qui est obtenu dans la fabrication des superphosphates. La présence de l'acide nitrique augmente un peu la puissance dissolvante de l'acide chlorhydrique, mais dans des limites qui sont sans influence sur le résultat final. L'action de ces mêmes acides à l'ébullition reste insuffisante. L'acide sulfurique concentré et chaud est au contraire trop énergique.

3. *Silice.* — En ce qui concerne la silice, on voit qu'il en reste en solution une proportion notable qui est en réalité plus grande encore que les différences du tableau, car il se dégage de la silice pendant l'évaporation à sec, à la faveur du fluor. L'acide sulfurique ne donne pas à cet égard de meilleurs résultats que les acides plus volatils, et il reste de la silice en solution sulfurique, contrairement à ce qui a pu être avancé.

Dans le superphosphate, fabriqué depuis quelque temps déjà, la silice est devenue en grande partie insoluble, et le dégagement du fluorure est resté incomplet, ainsi qu'il est facile d'ailleurs de s'en assurer directement.

NOTE II. — Sur la proportion d'eau retenue dans les précipités de phosphate d'alumine insuffisamment calcinés.

4. Il est recommandé, dans les méthodes où l'on pèse un mélange de phosphates de sesquioxides, qu'on doit ensuite redissoudre pour y doser le fer, de ne calciner le précipité qu'à une température aussi basse que possible. Certaines divergences m'ont conduit à étudier ce point de plus près, et j'ai constaté qu'il y avait là une erreur, les phosphates de sesquioxides retenant avec force une certaine quantité d'eau de constitution, qu'ils ne perdent qu'au rouge blanc du chalumeau.

Six expériences ont été faites sur 0^{sr},0594 d'alumine. La précipitation a été opérée par la méthode acétique. Les précipités ont été pesés successivement après calcination de plus en plus énergique.

	Dixièmes de milligramme.	
10 minutes au Bunsen aussi bas que possible...	1358	1360
10 minutes au Bunsen, toute la flamme.....	1340	1346
1 heure au moufle (cerise).....	1333	1338
15 minutes au chalumeau.....	1306	1310

Ce dernier poids n'a plus varié ultérieurement.

Ces précipités ont été analysés, à différents degrés de calcination, pour reconnaître la quantité d'acide phosphorique qu'ils renfermaient. On a trouvé de 785 à 787 dixièmes de milligramme. La calcination ne fait donc pas perdre de PO⁵. La quantité d'alumine, calculée d'après les précipités calcinés au chalumeau est de 521 à 523, ce qui représente une perte de 72 en moyenne. Nous reviendrons sur cette perte, inhérente à la méthode acétique dans la note V (18).

Il ne pourrait y avoir perte d'alumine à la calcination, que si un lavage imparfait avait laissé du chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui n'est pas le cas ; mais cette perte aurait lieu dès la première calcination. Il reste donc, retenue avec force par le précipité, de l'eau dans la proportion suivante :

Après 10 minutes au Bunsen bas	51	soit 3.75 %
plus 10 minutes au Bunsen plein.....	35	— 2.58
plus 1 heure au moufle (cerise).....	28	— 2.06

Dans une série de douze essais, relatés note V, la perte de poids, de précipités calcinés quinze minutes au Bunsen plein, puis quinze minutes au chalumeau, a varié entre 2 et 3 0/0, avec une moyenne de 2,55 0/0. Ces précipités avaient été obtenus par des méthodes très diverses, qui ne paraissent pas avoir d'influence spéciale sur les résultats actuellement discutés.

Beaucoup d'autres expériences isolées ont donné des résultats de même signification.

5. De tout cela, il faut conclure que les précipités de phosphate d'alumine doivent subir, avant d'être pesés, une calcination de quinze minutes au rouge blanc du chalumeau, et que les méthodes où il est recommandé de calciner à basse température, sont fautives sur ce point.

Le phosphate de fer ne peut pas être calciné aussi fortement sans subir un commencement de fusion.

NOTE III. — *Formation d'un aluminat de chaux insoluble en présence de la soude caustique; — Destruction de ce composé par le phosphate de soude; — Vérification de la dissolution de l'alumine par la soude, en présence d'un excès de phosphate de soude.*

6. A une solution d'alumine dans la soude caustique, si l'on ajoute soit de la chaux, soit du chlorure de calcium, la soude restant en grand excès, l'alumine est précipitée avec la chaux, entièrement ou partiellement, suivant les proportions de chaux en présence.

Il se forme un aluminat de chaux, insoluble et indécomposable par la soude.

A une solution de 0^{gr},0320 d'alumine dans la soude caustique, j'ai ajouté des volumes progressivement croissants d'une solution de chlorure de calcium, obtenue avec 10 grammes de carbonate de chaux dans 1 litre.

Au-dessous de 10 centimètres cubes de cette solution, il reste de l'alumine dissoute dans la soude; au-dessus, tout est précipité. Avec 10 centimètres cubes exactement, on constate la présence de quelques légers flocons à peine perceptibles.

D'où il résulte que 0^{gr},0560 de chaux se combinent à 0^{gr},0320 d'alumine. C'est un peu plus de 3 équivalents de chaux pour 1 d'alumine; et il paraît résulter de cet essai sommaire que le composé qui prend naissance a pour composition $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, mais subit une légère dissociation sous l'action du grand excès de soude en présence.

7. Si préalablement, ou même après la précipitation de l'alu-

mine par la chaux, on ajoute à la liqueur, à l'état de phosphate de soude, une quantité suffisante d'acide phosphorique pour saturer la chaux, l'alumine tout entière se retrouve en solution, en même temps qu'il se forme du phosphate de chaux.

Ces faits nouveaux, ou tout au moins peu connus, sont d'un grand intérêt pour le sujet qui nous occupe, puisqu'ils montrent que, pour réussir la séparation complète de l'alumine par la soude, il est nécessaire que le mélange contienne assez d'acide phosphorique pour saturer entièrement la chaux et très probablement tous les protoxydes.

8. Ainsi que je l'ai déjà dit, en présence d'un excès de phosphate de soude, la dissolution de l'alumine par la soude caustique est complète.

Pour vérifier ce fait directement, il faut laver complètement le résidu insoluble, le dissoudre, et y rechercher l'alumine avec grand soin.

Mais je dois, au sujet de cette vérification, attirer l'attention sur le fait bien connu de la décomposition de l'aluminate de soude, en solution étendue, par l'acide carbonique : la présence de l'acide phosphorique facilite encore la précipitation. Les lavages étant fort longs, l'acide carbonique de l'air, celui même contenu dans l'eau qu'on emploie, peuvent amener la précipitation d'un peu d'alumine, qu'on retrouve alors dans le résidu insoluble quand, en réalité, tout était dissous à l'origine.

Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, je conseille de faire d'abord trois ou quatre lavages par décantation avec de l'eau contenant un peu de soude caustique. Ensuite on jette le résidu sur un filtre et on lave à l'eau pure.

Dans ces conditions, ainsi que je l'ai vérifié nombre de fois, on ne pourra pas retrouver la moindre trace d'alumine dans le résidu insoluble.

9. C'est aussi, en raison de ces faits et de la difficulté du lavage, que je préfère amener la liqueur, contenant le résidu insoluble, à un volume connu, convenablement corrigé, jeter sur un filtre sec et prélever une partie aliquote du liquide clair. Les erreurs, dues à la carbonatation de l'aluminate de soude, sont ainsi complètement évitées.

NOTA. — La baryte donnant avec l'alumine un composé soluble, on pourrait, à son moyen, priver la solution d'acide phosphorique et, par suite, obtenir l'alumine pure. Ayant réussi à obtenir un phosphate d'alumine de composition fixe, j'ai abandonné cette voie, qui entraîne des complications.

J'ai essayé également de fondre le phosphate avec du carbonate de soude ou même de la soude caustique. Il faut ensuite, après dissolution, éliminer la silice, et cette méthode ne dispense pas d'ajouter un excès d'acide phosphorique. Elle présente, en outre, l'inconvénient d'amener en solution l'alumine de la gangue insoluble.

Je ne touche donc ces deux points que pour mémoire.

NOTE IV. — *Entratnement de la soude par le précipité de phosphate d'alumine.*

10. On sait que l'alumine, précipitée dans une solution contenant de la soude ou de la potasse, entraîne une certaine quantité d'alcali, au point de subir un commencement de fusion quand on vient à la calciner.

Je dirai en passant que l'emploi de l'hyposulfite de soude (Chancel) expose à cet inconvénient. Je ne crois pas que cette cause d'erreur, dans ce procédé, ait encore été signalée. Cela tient à ce que la surcharge peut passer inaperçue dans les expériences synthétiques, parce qu'il est difficile d'obtenir par ce procédé une précipitation complète, et qu'il s'établit une compensation entre les deux causes d'erreur. On devra donc employer uniquement l'hyposulfite d'ammoniaque, et prolonger l'ébullition au moins trois heures. Mais ce n'est pas sur ce point que je veux insister.

11. Il m'intéressait de savoir si le phosphate d'alumine entraînait également de la soude. La réponse est affirmative, et cela quel que soit le mode de précipitation.

1^{re} SÉRIE. Quatre expériences ont été faites sur 0^{gr},0313 d'alumine. La précipitation a été opérée par l'hyposulfite d'ammoniaque, dans un volume de 250 centimètres cubes, 1 et 3 sans addition de soude, 2 et 4 avec addition de 7 grammes NaCl.

Voici les résultats comparatifs :

1^{er} GROUPE. — Calcination : 10 minutes au Bunsen.

	1.	2.	Différence.
Poids du précipité	789	857	68
Poids de l'acide phosphorique	455	493	38
Poids du reste.....	334	364	30

2^e GROUPE. — Calc. : 10 min. au Bunsen + 15 min. au chalumeau.

	3.	4.	Différence.
Poids du précipité	759	827	68
Poids de l'acide phosphorique.....	451	489	38
Poids du reste.....	308	338	30

L'identité absolue des différences est due au hasard, les expériences ne comportant pas une telle précision.

La quantité d'alumine est donnée par le reste 3, soit 0,0308, avec une perte de 0,0005. Donc le précipité 4 contient 30 de soude; le précipité 1, — 26 d'eau; le précipité 2, — 26 d'eau et 30 de soude.

2^e série. Quatre expériences ont été faites avec 0^{gr},0626 d'alumine. La précipitation a été obtenue par l'hyposulfite d'ammoniaque dans un volume de 500 centimètres cubes de liquide. On a ajouté aux deux dernières 6 grammes NaCl. La calcination a été faite 10 minutes au bunsen.

Ces expériences très concordantes ont donné comme moyenne les chiffres suivants :

	5 et 6.	7 et 8.	Différence.
Poids du précipité.....	1412	1452	39
Poids de l'acide phosphorique	781	804	23
Poids du reste.....	631	647	16

Beaucoup d'autres expériences isolées conduisent aux mêmes conclusions qui sont les suivantes :

12. Le phosphate d'alumine, en se précipitant, entraîne de la soude, à l'état de phosphate bisodique : Les rapports $\frac{23}{16}, \frac{38}{30}$, étant aussi voisins de $\frac{71}{62}$ que le comporte l'approximation réalisable.

Cet entrainement et la surcharge qui en résulte varient dans le même sens que la teneur de l'unité de volume du liquide en sel sodique : La concentration passant de 1,2 0/0 à 2,8 0/0, soit dans le rapport de 1 à 2,3, la surcharge passe de 3 0/0 à 9 0/0 (rapport de 1 à 3), c'est-à-dire varie un peu plus vite.

Il n'y a aucun moyen d'éviter cet inconvénient. Il faut donc redissoudre le premier précipité obtenu et le précipiter à nouveau en employant uniquement des sels ammoniacaux. Alors la dilution est-elle (soit par exemple 3^{gr} de soude pour 250^{cc} ou environ 1/8000) que la surcharge devient absolument sans importance.

13. Addition à cette note. — Puisqu'il s'agit de surcharge, je dirai un mot de l'influence de l'acide sulfurique dans la précipitation des sesquioxides : il y a toujours de l'acide sulfurique entraîné dans le précipité à l'état de sulfate basique. La calcination est impuissante à décomposer complètement le sulfate d'alumine, si loin qu'on la pousse, et il y a toujours surcharge.

Cette remarque a déjà été faite; mais il n'est peut-être pas sans intérêt de la rappeler, puisque certains auteurs paraissent l'avoir oubliée.
(A suivre.)

N° 23. — Essai sur le dosage polarimétrique de l'acide tartrique; par M. Albert COLSON.

Le nombre des substances que l'on peut doser à l'aide du polarimètre est assez restreint et l'acide tartrique n'en fait pas partie. Je me propose de montrer que le choix d'un réactif approprié communique à l'acide tartrique un pouvoir rotatoire sensiblement proportionnel à la teneur de ses dissolutions; de sorte que la déviation du plan de polarisation devient proportionnelle à la richesse en acide tartrique de telles dissolutions, et permet ainsi d'opérer le dosage de cet acide.

J'ai déjà indiqué dans un mémoire antérieur (1) que la déviation produite sur la lumière polarisée par une dissolution aqueuse de tartrate d'éthylène-diamine est proportionnelle à la quantité de tartrate dissous, et j'avais conclu de ce fait que, dans l'eau la molécule de ce sel correspondait réellement à la formule $T = E$ (T représentant la molécule tartrique, E la molécule éthylènediamine), et non pas à la formule $T < \begin{smallmatrix} E \\ E \end{smallmatrix} > T$ comme le prétendait M. Le Bel (2).

Depuis cette époque, j'ai vérifié par la cryoscopie l'exactitude de la formule $T = E$: le point de congélation d'une dissolution renfermant 4^{gr}, 4 de tartrate d'éthylènediamine pour 100 grammes d'eau s'abaisse de 0°,40; ce résultat correspond pour le sel considéré à un poids moléculaire égal à 209; la valeur théorique $T = E$ est 210.

La concordance des résultats optiques avec les déterminations cryoscopiques montre que la molécule de ce tartrate n'est pas altérée par le contact de l'eau; dès lors, nous sommes en présence d'un nouvel exemple qui atteste l'impuissance de la théorie de M. Guye à rendre compte du signe du pouvoir rotatoire moléculaire (3). En effet il n'est plus permis de prétendre, comme l'a fait ce savant, que l'acide et l'anhydride diacétyltartriques ont des pouvoirs rotatoires de sens contraire parce que, dans l'anhydride, une liaison interne (-CO-O-CO-) reporte sur un des sommets du

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 809; 1892.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 802; 1892.

(3) M. Friedel puis M. Béhal (même tome, p. 804) ont, il est vrai, objecté que la formule de M. Guye ne se rapportait ni aux corps azotés, ni aux chaînes fermées. J'ai montré que cette formule était encore en défaut dans le cas des corps dissous et dans le cas de dérivés acétylmaliques. M. Guye lui-même vient de prouver qu'elle ne s'applique pas aux éthers oxybutyriques (voir *C. R.*, 1895, p. 1274, la note de MM. Guye et Jordan sur les éthers des acides oxybutyriques).

tétraèdre symbolique une partie du poids de la molécule ; nous voyons en effet que le tartrate d'éthylènediamine et l'acide tartrique diffèrent aussi par une liaison interne analogue (CO-O-E-O-CO) et cependant les deux corps ont un pouvoir rotatoire de même signe. D'ailleurs l'étude du pouvoir rotatoire n'a été faite que sur la raie D, et j'ai indiqué autre part (1) la possibilité de quelques perturbations quand on opère à l'aide d'autres radiations ; de sorte qu'il serait possible qu'un corps dextrogyre pour la raie D fût lévogyre pour une autre radiation, et inversement.

Mode opératoire. — Revenons aux propriétés du tartrate d'éthylène-diamine. Neutralisons une solution d'acide tartrique par un léger excès d'éthylène-diamine et observons le liquide, soit avec le saccharimètre de M. Werlein sur une longueur de 0^m,50 dans un tube en verre, soit avec un polarimètre de M. Cornu sur une longueur de 0^m,20.

On remarque qu'un faible excès d'éthylènediamine donne de la stabilité au pouvoir rotatoire, qui est légèrement influencé par les variations de température.

Influence de la température. — Observons au polarimètre une dissolution de tartrate d'éthylènediamine renfermant 100 grammes d'acide tartrique par litre :

A la température de	4°	la déviation est.....	+8°16'
—	24°	—	+8°36'

soit une variations d'une minute par degré de température.

En opérant sur une dissolution à 50 grammes d'acide tartrique par litre, on trouve :

A la température de	4°	une déviation de.....	4°7'
—	14°	—	4°13'

soit une déviation de 0,6 de minute par degré de température. Cette quantité est sensiblement la moitié de la variation constatée dans le premier cas, de sorte que les variations du pouvoir rotatoire sous l'action de la température sont à peu près proportionnelles au nombre des molécules d'acide tartrique observées, c'est-à-dire la teneur en acide tartrique des solutions de tartrate d'éthylène-diamine.

Une variation de 1' pour 8°,20' correspond à 1/500^e du nombre total observé 8°,20'. Dans ce qui suit, nous admettrons cette correction par chaque degré de température, de telle façon que les dé-

(1) Sur la formule de M. Guye (*C. R.*, 1895, p. 1416).

viations qu'on lira dans les tableaux seront rapportées à une même température, 14°.

Ajoutons que la présence de sels étrangers paraît être sans influence sur cette correction. Ainsi, après addition de citrate d'éthylènediamine à la liqueur précédente, j'ai constaté

A la température de	6°	une déviation de.....	4°7'
—	15°	—	4°12' à 4°13'

Dosage. — En traitant l'acide tartrique pur par des dissolutions d'éthylènediamine de façon que la liqueur soit nettement alcaline, je formais des liqueurs renfermant par litre 200, 100, 50, 25 gr., 12^{gr},5, 6^{gr},25 d'acide tartrique neutralisé.

Lorsqu'on observe immédiatement ces dissolutions, on constate des déviations polarimétriques un peu supérieures à celles que l'on obtient avec des liqueurs préparées la veille et conservées en flacons soigneusement bouchés. Dans ce dernier cas, en opérant à 14° dans un tube en verre de 0^m,50 avec un saccharimètre Werlein, la formule $q = 1,035 \Delta$ lie d'une façon très satisfaisante les quantités q d'acide tartrique réel renfermé dans un litre de la dissolution aux déviations Δ correspondantes, pourvu que la teneur en acide tartrique ne dépasse pas 100 grammes par litre.

Quantités d'acide

tartr. par litre.	200 ^{gr}	100 ^{gr}	50 ^{gr}	25 ^{gr}	12 ^{gr} ,5	6 ^{gr} ,25
Δ corresp. (dév.).	203	98-97,3	48,5	23,8-24,1	12	5,9
q calculées.....	210	101,3-100,7	50,2	24,85	12,4	6,1

Si l'on opère avec le saccharimètre à pénombre sur une longueur liquide égale à 0^m,20, la formule qui lie le nombre n de minutes observées à la teneur par litre q en acide tartrique est

$$q = 0,1965 n.$$

Ainsi, une solution à 100 grammes par litre d'acide tartrique, accuse une déviation de 8°,29 = 509'. La formule précédente donne exactement 100, pour valeur de q . Une dissolution à 50 grammes par litre accuse une déviation de 4°,13' = 253', la valeur de q correspondante est 49,7.

Dosage de mélanges. — Cette méthode serait surtout utile dans le cas d'un mélange d'acides végétaux. Pour doser, par exemple, l'acide tartrique mélangé à de l'acide citrique, les méthodes directes sont longues et d'une faible précision; la méthode polarimétrique serait beaucoup plus rapide et sa précision au moins aussi grande, si le citrate d'éthylènediamine n'altère point le pou-

voir rotatoire du tartrate. Or, j'ai constaté que la présence de sels étrangers n'avait qu'une faible influence sur le pouvoir rotatoire du tartrate d'éthylène-diamine.

Ainsi, en neutralisant par l'éthylène-diamine en léger excès un mélange de 2^{sr},5 d'acide tartrique et de 1^{sr},4 d'acide citrique et formant un volume final de 50 centimètres cubes, on constate une déviation de 48^{div},8 au saccharimètre; nous avons trouvé pour l'acide tartrique pur, dans les mêmes conditions, 48^{div},5. Avec une plus forte proportion d'acide citrique, la déviation est également plus forte; ainsi, une dissolution légèrement alcaline contenant 100 grammes d'acide citrique et 100 grammes d'acide tartrique par litre, dévie de 101^{div},3; une dissolution d'éthylène-diamine renfermant, par litre, 25 grammes d'acide tartrique et 110 grammes d'acide citrique, dévie de 24^{div},6. L'addition de chlorhydrate d'éthylène-diamine à la précédente dissolution paraît encore augmenter la déviation, de sorte que cette quantité paraît être fonction de la densité de la liqueur finale.

Une correction devient dès lors nécessaire pour trouver la proportion d'acide tartrique existant dans un mélange de sels d'éthylène-diamine. Avant de formuler cette correction, donnons une table des densités de quelques solutions de tartrate d'éthylène-diamine dans l'eau distillée :

Une solution renfermant 200 ^{gr} d'acide tartrique par litre pèse ..	1,125
— 100 — — ..	1,064
— 50 — — ..	1,033
— 25 — — ..	1,016
— 12,5 — — ..	1,008

Pour établir la correction cherchée, remarquons que l'écart entre la déviation d'un mélange de sels et la déviation du tartrate pur d'éthylène-diamine croît avec la teneur en tartrate et avec la densité. La valeur de cet écart paraît correspondre à la formule empirique :

$$0,4 q(d' - d),$$

q étant la quantité d'acide tartrique donnée par la formule $q = 1,035 \Delta$, d la densité du tartrate d'éthylène-diamine renfermant q grammes d'acide tartrique par litre, d' la densité de la solution soumise à l'expérience (densité qui peut être prise à l'aréomètre).

EXEMPLE I. — Soit, en effet, le mélange renfermant 110 grammes d'acide citrique et 25 grammes d'acide tartrique : sa déviation est de 24,6. Le produit $q = 1,035 \times 24,6$ indique l'existence approxi-

mative de 25^{gr},46 d'acide tartrique par litre. La table ci-dessus indique 1,016 pour la densité du tartrate pur correspondant; l'aréomètre nous donne 1,07 pour densité de la dissolution considérée, la déviation que l'on obtiendrait en enlevant de la dissolution les sels étrangers au tartrate serait donc :

$$24,6 - 0,4 q(d' - d),$$

c'est-à-dire :

$$24,6 - 0,4 \times 25,46(1,07 - 1,016) = 24,05.$$

Nombre très voisin du résultat trouvé sur le tartrate pur.

EXEMPLE II. — Le mélange renfermant 100 grammes d'acide citrique et 100 grammes d'acide tartrique, accuse une déviation de 101,3; calculons q , c'est-à-dire le produit $101,3 \times 1,035$, on trouve 104,85; la différence de densité est 0,058, la déviation du tartrate pur serait donc :

$$101,3 - 0,4 \times 104,85 \times 0,058 = 101,3 - 2,4,$$

c'est-à-dire 98,9 (observé 98).

Ce procédé de dosage, qui n'a pas sans doute la parfaite sensibilité des dosages saccharimétriques, peut cependant être utile dans le dosage d'un mélange d'acides végétaux dont la séparation est loin d'être facile et n'est jamais complète.

N° 24. — Note additionnelle à un mémoire paru dans le *Bulletin de la Société chimique* (3^e série, t. 13, p. 1101-1895), sur la température de congélation des liquides de l'organisme; par M. J. WINTER.

En publiant, le 11 novembre 1895, à l'Académie des sciences, et depuis dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (n° 24, 1895) et dans les *Archives de physiologie* (janvier 1896), une propriété remarquable des liquides de l'organisme, propriété plus particulièrement nette chez le sérum sanguin et le lait, je n'avais pas connaissance d'un travail de M. E. Beckmann, paru, quelques jours auparavant, dans les « *Forschungsberichten über Lebensmittel* » (octobre 1895). Dans ce travail, dont un exemplaire vient de m'être transmis par le très obligeant M. Haller, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, M. Beckmann rapporte quelques températures de congélation du lait (il ne semble être question que du lait

de vache). Ces températures — soit dit en passant — sont les mêmes que celles que j'ai trouvées moi-même (0,554 d'après Beckmann, 0,55 d'après mes expériences). M. Beckmann fait cependant une petite restriction au sujet des laits d'hiver qui auraient, d'après lui, un point de congélation légèrement plus bas (0,58 au lieu de 0,55). Mes expériences actuelles ne confirment pas cette restriction.

Quoi qu'il en soit, pour prévenir toute réclamation, je tiens à signaler ce travail *sur le lait* de M. Beckmann, précédant le mien de quelques jours à peine, et dont il m'a été impossible d'avoir connaissance à temps. J'y ajoute les remarques suivantes :

1° Mon travail, purement physiologique, comprend l'énoncé d'une *loi générale développée* dans les *Archives de physiologie* (*loc. cit.*) et basée sur un ensemble de déterminations cryoscopiques sur *divers liquides* de l'organisme (sérum, lait, sérosités diverses, urine, sucs gastriques, etc.). L'étude du lait n'est qu'un cas particulier de ces recherches. Si j'ai donné à ce cas particulier un certain développement dans le *Bulletin de la Société chimique* (*loc. cit.*), c'est en raison de son intérêt pratique.

2° M. Beckmann, dans le travail cité, ne poursuit aucun but de physiologie générale. Il étudie les propriétés physiques (point de congélation, conductibilité électrique) de quelques matières alimentaires, dont le lait.

C'est donc fortuitement que, dans deux publications sur des sujets très différents, nous avons, l'un et l'autre, été conduits à signaler, à quelques jours de distance, une propriété singulière et fort heureuse du lait.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le dosage de l'argon ; Th. SCHLÆSING fils (*C. R.*, t. 121, p. 604). — Le procédé décrit (*Bull.*, t. 13, p. 1063) pour le dosage de l'argon donne des résultats trop faibles en moyenne de 0,7 0/0.

L'auteur a cherché si cette erreur est due à un des réactifs employés, et des essais méthodiques ont montré qu'aucun n'était à incriminer. La perte augmente avec la durée de l'expérience et aussi avec la tension de l'argon dans l'appareil.

Voici quelques résultats nouveaux :

*Air normal prélevé dans Paris à une dizaine de mètres
au-dessus du sol.*

	Argon	
	dans 100 volumes d'azote atmosphérique.	dans 100 volumes d'air contenant 79.04 d'azote.
25 septembre.....	1.185	0.9369
28 —	1.183	0.9349
30 —	1.185	0.9367
1 ^{er} octobre.....	1.180	0.9325
4 —	1.185	0.9363
Moyenne.....	1.184	0.935

	Argon	
	dans 100 volumes d'azote atmosphérique.	dans 100 volumes d'air.
Air pris en Normandie au sommet d'une col- line, à 305 ^m d'altitude.....	1.182	0.9343
Air pris à 300 ^m d'altitude, sur la tour Eiffel..	1.180	0.9328
Air pris dans une galerie d'une mine de fer..	1.183	0.9354
Moyenne.....	1.182	0.934

Les petites différences que présentent entre eux ces résultats sont de l'ordre des erreurs d'expérience. Elles ne correspondent pas nécessairement à de réelles variations du taux d'argon de l'air. Si de telles variations se produisent, elles sont vraisemblablement très faibles. Ainsi, il doit en être pour l'argon comme pour les deux autres éléments les plus abondants de l'atmosphère, l'azote et l'oxygène; son taux ne change que d'une manière à peu près insensible à l'analyse. La constance de composition de notre atmosphère s'explique, on le sait, par le brassage incessant auquel elle est soumise. En ce qui concerne l'argon, son inactivité chimique, si elle se confirmait, serait une raison de plus pour qu'il ne variât pas.

Si on fait subir la correction additive de 0,7 0/0 avec moyennes ci-dessus, relatives à l'air normal, elles deviennent 1,92 et 0,941. On conclut de ces nombres la différence, cause première de la découverte de l'argon, entre le poids au litre de l'azote atmosphérique et celui de l'azote chimique. En admettant pour la densité de l'argon 19,9, on aurait pour cette différence 0^{rr},0063. MM. Ramsay et Rahleigh ont trouvé 0^{rr},0067.

Comme l'argon est plus soluble dans l'eau que l'azote, l'air du sous-sol en renferme moins que l'air atmosphérique : 1,170 à 0^m, 20 de profondeur, — de 1,169 à 1,118 à 0^m, 40, suivant les terres.

P. ADAM.

A propos du carbure de glucinium; Louis HENRY (*C. R.*, t. 121, p. 600). — L'auteur fait les réflexions suivantes au sujet du mémoire de M. P. Lebeau sur la réduction de la glucine par le carbone, dans le four électrique, avec formation de carbure de glucinium (*Bull.*, t. 43, p. 1065).

Ce composé que décrit M. Lebeau est analogue au carbure d'aluminium de M. Moissan. Comme celui-ci, il se décompose, à froid déjà, par l'eau avec formation d'hydroxyde de glucinium et de *méthane*.

Se fondant sur cette analogie, M. Lebeau attribue au carbure de glucinium la formule C^3Gl^4 qui le place à côté du carbure d'aluminium C^3Al^4 . Dans ces conditions, le poids atomique du glucinium devient voisin de 14 et la glucine devient un sesquioxyde de Gl^2O^3 comme l'alumine.

L'analogie évidente des propriétés des carbures de glucinium et d'aluminium n'entraîne, en aucune façon, leur analogie de composition.

La magnésie et la silice sont, à bien des égards, parfaitement analogues à l'alumine. Qui songe à représenter ces trois composés par des formules analogues et à tirer, de leur analogie, des propriétés, des conséquences quant au poids atomique et à la valence du magnésium et du silicium ?

Les chimistes sont généralement d'accord aujourd'hui pour attribuer au glucinium un poids atomique voisin de 9 ($H = 1$) et en faire un élément bivalent qui se place dans le système périodique entre le lithium 7, monovalent, et le bore trivalent 11. Il n'est pas inutile de rappeler ces faits.

La densité de vapeur du chlorure de glucinium, déterminée par MM. Nilson et Petterson, concorde avec la formule $GlCl^3$.

Il y a peu de temps M. Alphonse Combes a apporté, dans la question du glucinium, un argument d'ordre expérimental de la plus haute valeur, en déterminant la composition et le poids moléculaire du dérivé glucinique de l'acétyl-acétone $CH^3-CO-CH^3-CO-CH^3$. Tandis que le composé aluminique répond à la formule $(C^3H^7O^3)^3Al$, le dérivé glucinique répond au contraire à la formule $(C^3H^7O^3)^3Gl$.

Lorsque l'on attribue au glucinium le poids atomique 9,03 et au

carbone le poids atomique 11,97 ($H=1$), le carbure de glucinium doit être représenté par la formule CGl^3 qui correspond à :

C 0/0.....	39.86
Gl 0/0.....	60.14

Ces chiffres concordent d'une manière satisfaisante avec les résultats des diverses analyses de ce composé, faites par M. Lebeau :

	I.	II.	III.	IV.
C.....	40.47	40.83	39.09	40.24
Gl.....	59.53	59.17	60.91	59.76

La conclusion finale est que le travail de M. Lebeau, remarquable au point de vue expérimental, n'apporte aucune raison pour modifier le poids atomique et la valence généralement attribués au glucinium aujourd'hui.

P. ADAM.

Sur le traitement de l'émeraude et la préparation de la glucine pure; P. LEBEAU (*C. R.*, t. 121, p. 641). — L'émeraude contenant une forte proportion de silice, il y avait intérêt à choisir un procédé permettant d'éliminer dès le début, à l'état de fluorure de silicium, ce corps qui complique toujours la séparation des oxydes métalliques.

Wöhler a employé souvent pour l'attaque des minéraux silicatés l'acide fluorhydrique, produit en présence même du minéral pulvérisé par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium. De nombreux chimistes y ont substitué l'emploi des fluorhydrates de fluorure ou de fluorures alcalins.

Attaque de l'émeraude. — 1° Lorsque l'on applique le procédé de Wöhler au traitement de l'émeraude, on constate qu'il est difficile d'obtenir une attaque complète, surtout en opérant avec des quantités un peu notables de matière. On remédie à cet inconvénient en fondant d'abord l'émeraude avec le fluorure de calcium. A cet effet, on chauffe au feu de coke, dans un grand creuset de plombagine, de 5 à 6 kilogrammes d'un mélange de 1 partie d'émeraude et 2 parties de fluorure de calcium. Lorsque la masse est fluide, on la coule dans un baquet rempli d'eau : on obtient ainsi une matière poreuse facile à pulvériser. L'attaque par l'acide sulfurique est très vive et doit être faite à froid. Il est commode d'opérer dans une grande terrine en grès. Lorsque le dégagement de fluorure de silicium a cessé, on chauffe au bain de sable, jusqu'à apparition de fumées blanches abondantes d'acide sulfurique. On peut projeter alors par petites portions dans l'eau ; les sulfates

d'alumine, de glucine et de fer entrent en solution et il se forme un dépôt blanc de sulfate de chaux. On décante ce liquide, on lave le précipité et on concentre les solutions. L'excès d'acide est ensuite saturé partiellement par du carbonate de potasse et on laisse refroidir; il se dépose en abondance de l'alun qui entraîne la majeure partie de l'alumine.

Les eaux-mères, séparées de l'alun, sont saturées par l'ammoniaque et additionnées d'un excès de carbonate d'ammoniaque; on laisse en contact pendant plusieurs jours en agitant fréquemment. La solution filtrée abandonnée à l'ébullition un carbonate impur de glucinium et d'ammonium sur la purification duquel nous allons revenir dans un instant.

2. L'emploi du four électrique a fourni un nouveau procédé rapide de traitement de l'émeraude. Ce minéral, chauffé dans un tube de charbon, fond facilement et ne tarde pas à entrer en ébullition; il se dégage des vapeurs abondantes constituées au début par de la silice presque pure qui se dépose en un feutrage épais à l'extrémité du tube. Lorsque, après l'expérience, on examine les dépôts se rapprochant de la partie chauffée, on constate que leur teneur en silice diminue tout en étant supérieure à la quantité renfermée normalement dans l'émeraude; par contre, la partie la plus fixe ne renferme guère que la moitié de la silice de l'émeraude, soit 30 0/0 en moyenne. Si l'on opère dans un creuset et que l'on arrête la chauffe lorsque le dégagement de silice, fort abondant au début, commence à se ralentir, il reste une matière fondue, renfermant toujours une petite quantité de chaux provenant du four et possédant la propriété de se pulvériser en refroidissant, à la façon du bichromate de potassium. Ce silicate, plus basique que l'émeraude, est directement attaquant par les acides. On peut par exemple, le décomposer par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique et obtenir une solution de sulfates que l'on traitera comme il a été indiqué plus haut.

Purification de la glucine. — Le carbonate de glucinium et d'ammonium impur est redissous dans l'acide nitrique; la solution étendue est additionnée d'un peu de ferrocyanure de potassium qui précipite tout le fer.

On filtre et l'on enlève l'excès de ferrocyanure au moyen du nitrate de cuivre, et le cuivre est enfin éliminé par un courant d'hydrogène sulfuré; on a ainsi une solution d'azotate de glucinium ne renfermant plus de fer. Il reste à séparer l'alumine qui a été entraînée dans la première dissolution dans le carbonate d'ammoniaque. Pour enlever ces dernières traces d'alumine, on utilise la propriété que possède l'alumine hydratée de se polymériser faci-

lement, même à froid, et de devenir par ce fait beaucoup moins attaquant par les réactifs. Si on laisse séjourner le précipité d'hydrate obtenu en traitant le nitrate ou le sulfate d'alumine par l'ammoniaque, au sein même du liquide où il s'est formé, il perd l'aspect gélatineux en même temps qu'il se dissout beaucoup plus difficilement dans les acides. Il est alors complètement insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

La glucine exempte de fer est précipitée de sa solution nitrique par l'ammoniaque; on laisse trois ou quatre jours en repos et l'on décante le liquide surnageant, on le remplace par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, qui dissout lentement la glucine et laisse un léger dépôt blanc d'alumine.

La solution filtrée est portée à l'ébullition et le précipité ainsi formé, lavé avec soin, est dissous dans l'acide nitrique pur; par évaporation de la liqueur et calcination, on obtient la glucine sous une forme dense, absolument pure.

M. Deslandres en a étudié le spectre et n'y a rencontré aucun autre métal.

P. ADAM.

Sur le siliciure de nickel et de cobalt; VIGOUROUX (C. R., t. 121, p. 686). — Si on chauffe fortement au four à réverbère, dans un courant d'hydrogène, un mélange de silicium (10 0/0) et de nickel ou de cobalt, on constate que les fragments métalliques, qui seraient restés séparés s'ils avaient été chauffés seuls, se sont soudés les uns aux autres de façon à constituer un bloc unique sillonné, dans toute sa longueur, de nombreuses stries qui sont dues incontestablement à un siliciure qui a cristallisé dans un excès de nickel. Le lingot est d'une dureté excessive, très difficile à casser, et possède une section nettement cristalline.

L'expérience a montré que le meilleur moyen d'entraîner le métal en excès consiste à traiter par l'acide azotique très étendu, le culot réduit en petits fragments. Toutefois, on obtient ainsi des cristaux rarement exempts de silice, le siliciure étant un peu attaqué par l'acide.

On arrive aux mêmes résultats lorsqu'on chauffe le silicium et le métal à la forge Deville dans des creusets Doulton.

En opérant avec un mélange de silicium (1 atome) et d'oxyde de nickel ou de cobalt (1 molécule), on n'obtient au four à réverbère que de médiocres résultats; la température est insuffisante, sans doute, car le même produit, placé dans un creuset de porcelaine entouré d'un mélange de rutil et de charbon contenu dans un creuset Doulton et chauffé à la forge Deville, a donné une masse

pulvérulente, composée de silice, d'oxyde métallique et de nombreux cristaux de siliciure disséminés dans la masse. Bien que l'on traitât cette dernière successivement par l'acide azotique étendu et l'acide fluorhydrique, on éliminait difficilement les impuretés, de sorte que les analyses des cristaux pouvaient être entachées d'erreurs.

Les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen du four électrique en chauffant dans un creuset de charbon 10 parties en poids de silicium avec 90 parties de métal. Dans les premiers moments, la combinaison se produit, puis le métal en excès distille et se sépare du siliciure, qui reste à peu près pur. La chauffe dure d'autant plus que le mélange est en quantité plus grande, mais elle ne peut être prolongée trop longtemps, car il ne resterait finalement rien dans le creuset. Le culot ainsi obtenu est blanc grisâtre, très dur, très cassant. On nettoie sa surface, on le réduit en petits fragments qu'on traite par l'acide azotique très étendu, afin d'enlever le peu de métal libre qui peut rester. Le résidu, lavé et séché, est un siliciure correspondant à la formule SiNi^2 ou SiCo^2 .

Propriétés. — Le siliciure de nickel et celui de cobalt sont des corps d'aspect franchement métallique, de couleur gris d'acier, parfaitement cristallisés. La densité du siliciure de nickel est de 7,2 à 17° ; celle du siliciure de cobalt paraît un peu plus faible ; elle est de 7,4 à la même température. Ils sont plus facilement fusibles que le silicium ou le métal pur. Ils résistent aux plus fortes températures sans se décomposer.

Le fluor les attaque avec incandescence dès la température ordinaire, avec dégagement de fumées blanches dues au fluorure de silicium formé ; dans le chlore sec, ils brûlent de même avec incandescence vers le rouge ; le brome et l'iode agissent plus difficilement, l'oxygène les attaque au rouge, surtout s'ils sont parfaitement pulvérisés, et les transforme en une poudre grisâtre résultant de leur oxydation ; chauffés fortement à l'air, ils subissent le même effet.

L'acide fluorhydrique gazeux et sec attaque ces siliciures au voisinage du rouge ; l'acide chlorhydrique les attaque lentement au rouge. Il en est de même des gaz bromhydrique et iodhydrique.

L'eau n'a pas d'action à froid, mais seulement au rouge sombre.

L'acide fluorhydrique concentré attaque ces cristaux avec facilité ; les autres acides agissent très lentement. Les cristaux pulvérisés sont complètement détruits par l'eau régale. Les alcalis dissous sont sans action ; les carbonates alcalins en fusion donnent un silicate soluble et un oxyde métallique insoluble. P. ADAM.

Sur le chromite neutre de calcium cristallisé ; E. DUFAU (*C. R.*, t. 121, p. 689). — M. Gerber a obtenu une poudre cristalline vert olive $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$ en chauffant au rouge du chlorure de calcium et du bichromate de potassium (*Bull.*, 2^e série, t. 28, p. 435). M. Moissan avait observé également la formation d'aiguilles vert foncé, produites en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde de chrome et de chaux ; il se faisait en même temps une autre combinaison $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$.

L'auteur a repris l'étude de ces cristaux. Il a chauffé un mélange de 115 grammes de sesquioxyde de chrome et de 45 grammes de chaux vive dans le four électrique, au moyen d'un courant de 50 volts et de 700 ampères. L'opération terminée, on a trouvé dans le four une masse cristalline verte où l'œil distinguait assez facilement deux sortes de cristaux : des lamelles jaunâtres, semblables à celles obtenues par M. Moissan, et des aiguilles de plusieurs millimètres, de couleur foncée, groupées en masses à structure rayonnée. Le dôme du four était également recouvert de ces aiguilles. Les parties cristallisées ont été détachées du four et traitées par l'acide chlorhydrique concentré ; il s'est produit un assez grand dégagement de chaleur, et le liquide s'est fortement coloré en vert en même temps qu'il se dégageait du chlore. Les derniers traitements ont été faits à l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien.

Le résidu de cette attaque se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques à reflet métallique, donnant une poudre vert clair. Au microscope, les cristaux minces sont transparents et d'une belle couleur verte. La dureté de ce composé est voisine de 6, sa densité est de 4,8 à 18°. L'analyse lui attribue la formule du chromite neutre de chaux $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$.

Le fluor ne l'attaque pas à froid ; si l'on élève légèrement la température, il se produit une réaction très vive avec incandescence et dégagement d'épaisses fumées jaunes. Le chlore, au rouge vif, l'attaque lentement en donnant du chlorure de calcium et, dégageant de l'oxygène, l'oxyde de chrome n'est pas attaqué. Cette réaction n'est pas régulière ; elle est entravée par la formation du chlorure de calcium, qui empêche l'action d'être plus profonde. Le brome et l'iode n'agissent pas sensiblement à la température de ramollissement du verre.

L'oxygène brûle le composé à la température du ramollissement du verre, en donnant des étincelles brillantes ; il y a formation de chromate de calcium et de sesquioxyde de chrome. La vapeur d'eau

est sans action au rouge vif. Le soufre n'agit pas à la température du ramollissement du verre.

Le chromite de chaux reste inattaqué par les acides fluorhydrique et chlorhydrique en dissolution, et par les acides azotique et sulfurique concentrés. L'acide fluorhydrique anhydre agit au rouge, en donnant du fluorure de calcium et en laissant du sesquioxyde de chrome cristallisé. L'acide chlorhydrique gazeux agit de la même façon au rouge sombre; la réaction a lieu avec incandescence.

Les différents oxydants, chlorate et azotate de potassium en fusion, donnent du chromate de potassium, mettant la base en liberté.

La potasse et les carbonates alcalins attaquent ce chromite avec facilité.

P. ADAM.

Sur un groupe d'eaux minérales renfermant de l'ammoniaque; eaux bitumineuses; F. PARMENTIER (*C. R.*, t. 121, p. 644). — On considère ordinairement une eau renfermant une certaine proportion d'ammoniaque comme impropre à la consommation et souillée par l'infiltration de produits de fermentation de matières organiques.

Il existe toutefois certaines eaux bitumineuses, près de Clermont, qui renferment de l'ammoniaque et ne produisent aucun effet fâcheux sur l'organisme.

Voici les résultats de quelques analyses :

	Ammoniaque.
Source Grassiou.....	0,0040 ^{gr}
— du Médecin.....	0,0010
— de la Vallière.....	0,0002
— du puits artésien.....	0,0040

La teneur en ammoniaque dans ces eaux paraît proportionnelle à leur richesse en bitume.

L'eau du *Puy de la Poix* contient, par litre, 0^{gr},0454 d'ammoniaque.

P. ADAM.

Étude de la nitration du menthone; KONOVALOFF (*C. R.*, t. 121, p. 652). — L'acide nitrique, de densité 1,075, agit très facilement à 100° sur le menthone en tube scellé.

Il se forme, entre autres produits, le *nitromenthone* C¹⁰H¹⁷(AzO²)O.

C'est un liquide légèrement jaunâtre, dont l'odeur rappelle celle du menthone. Il bout, en se décomposant légèrement à 135-140° sous 15 millimètres

$$d_0 = 1,0856$$

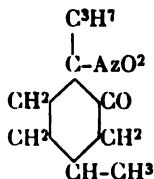
$$d_{20} = 1,0591.$$

Insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique concentré, dans

le carbonate de soude, il se dissout, en très petite quantité, à froid, dans la potasse caustique.

L'éthylate de sodium, au contraire, réagit très vivement; on obtient un sel peu soluble dans un excès de réactif. La solution aqueuse de ce sel est inattaquable par les acides carbonique, borique, sulfhydrique; l'acide sulfurique dilué en sépare un acide coloré en vert par les oxydes nitreux; cet acide bout entre 190-195° sous 13 millimètres avec légère décomposition. Il n'est soluble ni dans l'eau froide, ni dans l'acide chlorhydrique concentré. Il se dissout dans le carbonate de soude. Traité par l'éthylate de sodium, il redonne le même composé que le nitromenthone. Ce sel a pour composition $C^{10}H^{18}NaAzO^4$.

L'auteur croit devoir attribuer au nithromenthone la formule



L'action de l'éthylate de sodium ouvrirait la chaîne en CO.

P. ADAM.

Combinaisons de l'antipyrine avec les diphénoles; G. PATEL et E. DUFAU (*C. R.*, t. 121, p. 532). — On sait déjà que l'antipyrine se combine molécule à molécule, sans élimination d'eau, avec les naphthols, pour donner des composés cristallisés.

Le présent travail a pour objet d'étudier l'action des diphénoles sur l'antipyrine.

Pyrocatechine-diantipyrine. — Le composé formé quand on mélange deux solutions aqueuses d'antipyrine et de pyrocatechine, renferme 1 molécule de diphénoles et 2 molécules d'antipyrine. Il est en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, un peu solubles dans l'éther. Ils fondent à 78-79°.

Le perchlorure de fer donne une coloration noir verdâtre; en solution très étendue, la couleur est vert émeraude.

Le gâicol, éther monométhylque de la pyrocatechine, n'est plus susceptible de se combiner qu'à 1 seule molécule d'antipyrine. Le vétratol, éther diméthylque, ne se combine pas du tout à l'antipyrine.

Résorcine-monoantipyrine. — Ce corps est en aiguilles incolores, solubles dans 50 parties d'eau froide, très solubles dans l'eau bouil-

lante, l'alcool, le chloroforme, très peu solubles dans l'éther. Le point de fusion est de 103-104°. Le perchlorure de fer donne une coloration rouge sang.

On n'a pu combiner la résorcine à 2 molécules d'antipyrine.

Hydroquinone-diantipyrine. — L'*hydroquinone-diantipyrine* a la forme d'aiguilles cristallines incolores, fondant à 127-128°, solubles dans 50 parties d'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther, solubles dans le chloroforme, mais avec décomposition; elle donne avec le *perchlorure de fer* une coloration *rouge foncé* qui s'affaiblit rapidement pour devenir *rouge clair*; pour peu qu'il y ait un léger excès d'hydroquinone, la décoloration est instantanée et il se précipite des aiguilles de *quinhydrone*.

Quelle est la nature de ces combinaisons? Ce ne sont pas de simples combinaisons moléculaires, car leur composition n'est pas modifiée lorsqu'on les fait cristalliser dans différents liquides. Les noyaux n'ayant subi aucune altération, il est probable que la fixation a lieu sur un des atomes d'azote trivalents devenu pentavalent, et cela par l'intermédiaire de l'oxyhydre phénolique; c'est vraisemblablement sur l'azote relié au méthyle, qui est le plus basique, que se fait cette fixation.

Les *diphénols* : pyrocatechine, résorcine et hydroquinone se comportent donc de manière différente avec l'antipyrine; les *ortho* et *para*-diphénols se combinent avec 2 molécules, le *méta* avec 1 seule. La fixation se fait sur un des atomes d'azote par l'intermédiaire de l'oxyhydre phénolique, qui perd cette propriété à mesure que son hydrogène est remplacé par un métal ou un radical.

P. ADAM.

Liquéfaction de la gélatine; digestion saline de la gélatine; A. DASTRE et N. FLORESCO (*C. R.*, t. 121, p. 615). — Dans certaines conditions, intéressantes en physiologie et en microbiologie, la gélatine perd sa propriété caractéristique de se prendre en gelée par le refroidissement. Il n'y a plus *gélification*, mais *liquéfaction*. Les principales conditions de cette modification sont les suivantes : action prolongée ou répétée de l'eau bouillante; action passagère de l'eau à très haute température; action des solutions salines; digestion gastrique et pancréatique; action des microbes dits *liquéfacteurs*.

1. La *gélification* commence à se montrer avec les solutions contenant 0,75 0/0 de gélatine évaluée à l'état sec : les solutions à 2,3 0/0 sont des solutions moyennes; les solutions de 5 à 10 0/0

sont des solutions fortes dont il est facile de suivre les transformations. On avait observé que le chauffage de la solution de gélatine en tube scellé à 140° pendant quelques moments la liquéfiait d'une façon définitive (Mülder). L'ébullition prolongée à la pression ordinaire a un résultat analogue (Hoffmeister). Au contraire, on admettait que l'action passagère de la chaleur n'avait pas d'effet et, par exemple, que l'opération ordinaire en bactériologie, qui consiste à stériliser pendant une heure, dans l'autoclave, à 110-120° les bouillons de culture à la gélatine n'altérerait pas cette substance. Les auteurs ont constaté que l'altération existe, qu'il y a diminution de la faculté de gélification traduite par l'abaissement du point de gélification, l'augmentation de durée, la diminution de consistance. En principe, le simple contact de l'eau chaude modifie toujours la gélatine, mais le changement ne devient apparent que si le contact se prolonge au delà de plusieurs heures.

On n'avait point fixé la nature de cette altération dont le signe ostensible est la liquéfaction. Or, la gélatine est transformée en un composé voisin, la *gélátose* ou *protogélátose* caractérisée par les traits suivants : absence de la faculté de gélification ; absence de précipitation par le chlorure de sodium à saturation ; dérivation de la gélatine par fixation d'eau. Cette *gélátose* est produite en quantité plus ou moins grande dans les circonstances que nous venons de rappeler. Lorsqu'il y a perte totale de la faculté de gélification, cela veut dire que la totalité de la gélatine (à moins de 0,075) a passé à l'état de *gélátose*. Lorsqu'il y a diminution de la faculté de gélification, c'est qu'une partie seulement a subi le changement et se trouve mêlée à une proportion plus ou moins grande de gélatine inaltérée.

II. Dans les cultures de microbes liquéfacteurs, on constate, aux premiers moments, que la gélatine est encore changée en *gélátose*.

III. La gélatine perd la propriété de se gélifier lorsqu'elle est mise en contact, un temps suffisant, avec les solutions d'un certain nombre de sels neutres, tels que les iodures et chlorures alcalins. Là encore il s'agit d'une production de *gélátose*. La transformation peut être totale. Avec d'autres sels, tels que les fluorures, la transformation n'est jamais que partielle. Le degré de la transformation dépend, en général, de la proportion des sels. Si les sels sont en faible proportion (1 0/0), les solutions de gélatine ne sont pas définitivement liquéfiées ; il y a seulement retard de la gélification et diminution de consistance de la gelée, c'est-à-dire transformation incomplète de la gélatine en *gélátose*. Si les sels sont en forte proportion (10 0/0) la liquéfaction est définitive ; la transformation

en gélatose est totale, et cela quelle que soit la quantité de gélatine employée (solution à 1 0/0, à 2,5 0/0, à 5 0/0). Cette altération de la gélatine par les sels mérite le nom de *digestion saline*, pour deux raisons : parce qu'elle est identique dans son résultat avec les premières phases de la digestion gastrique et pancréatique de la gélatine, lesquelles amènent précisément la liquéfaction de la gélatine et sa transformation en protogélatose (Chittenden et Solley, 1891); et, en second lieu, parce qu'elle est identique dans ses conditions de production, puisqu'on la réalise précisément comme les digestions artificielles par un contact prolongé (vingt-quatre à quarante-huit heures) à une température modérée (étuve à 40°), et que, au contraire, elle fait presque complètement défaut dans le cas de chauffage passager (une heure) à une température plus haute (100-120°).

P. ADAM.

Sur quelques réactions de l'acide tartrique et des tartrates alcalins; L. MAGNIER de la SOURCE (C. R., t. 121, p. 774). — Si, à une solution concentrée d'acétate de potasse, on ajoute une quantité d'acide tartrique relativement faible, mais plus que suffisante pour précipiter par un même volume de solution de sulfate de potasse, on n'obtient aucun précipité immédiat. Il s'en forme un léger au bout d'un temps assez long.

L'addition d'un mélange d'alcool et d'éther rend la précipitation plus rapide. L'acide acétique en excès la rend immédiate.

Si, au lieu d'employer une solution concentrée d'acétate de potasse, l'on prend ce sel en solution étendue, et en même volume que en 1, l'addition de la même quantité d'acide tartrique provoque immédiatement la formation d'un précipité de tartrate acide de potasse.

Une solution concentrée d'acétate de potasse dissout abondamment le bitartrate de potasse. Cette solution de bitartrate dans l'acétate peut être étendue d'un volume considérable d'alcool sans qu'aucun indice de précipitation se manifeste; mais, vient-on à ajouter un excès d'acide acétique, un abondant dépôt de tartre se produit aussitôt.

Un tartrate alcalin neutre, additionné d'acide acétique et soumis à l'évaporation dans l'air sec, à la température ordinaire, est partiellement décomposé par l'acide acétique. La même décomposition partielle se produit lorsqu'on fait agir, dans les mêmes conditions, le bitartrate de potasse sur un acétate alcalin, les poids des deux sels étant dans le rapport des poids moléculaires. Après évaporation, l'acide acétique éliminé dans les deux cas représente 30 à 40 0/0

du poids de l'acide introduit, même lorsqu'on a eu la précaution de reprendre le résidu par l'eau et d'évaporer à sec une seconde et même une troisième fois. Il reste donc toujours du tartrate neutre ou de l'acétate non attaqué (ou régénéré) en présence du bitartrate qui a pris naissance.

Le mélange $C^4H^4O^3 + C^4H^4M^2O^6$, additionné de $\frac{1}{2}(C^4H^4O^6)$, laisse dégager par évaporation spontanée à froid, dans l'air sec, les 95 centièmes de l'acide acétique qu'il renferme.

Avec une proportion double et triple d'acide tartrique ajouté, le poids de l'acide acétique éliminé représente 97 et 97,5 0/0 du poids initial.

Le sulfate de chaux en excès décompose les tartrates alcalins neutres, suivant l'équation



Le sulfate de chaux en excès décompose partiellement le bitartrate de potasse, soit en solution aqueuse, soit en solution hydro-alcoolique. La réaction est limitée par une action inverse et l'équilibre est atteint lorsque la liqueur présente une acidité sensiblement égale au double de celle que possède une solution saturée de tartre dans les mêmes conditions de température et de milieu.

Le sulfate de chaux, en présence d'une solution d'acide tartrique dans l'acétate de potasse concentré donne du sulfate de potasse dont la quantité s'élève proportionnellement à la quantité d'acide tartrique ajouté. Ici, la réaction n'est accompagnée d'aucun changement dans l'acidité du mélange, et tout se passe comme si le sulfate de chaux agissait sur un tartrate neutre.

Le sulfate de chaux, ajouté à la solution de la crème de tartre dans l'acétate de potasse, donne du sulfate de potasse en quantité non limitée.

La solution de sulfate de potasse, évaporée au bain-marie en présence d'acide tartrique, donne un résidu qui, calciné au rouge sombre, devient fortement alcalin et ne renferme plus tout l'acide sulfurique primitif. La perte peut être supérieure à 10 0/0.

La solution mixte de sulfate de potasse et d'acide tartrique, évaporée à froid dans l'air sec, donne un résidu, qui, repris par l'alcool étheré, cède de l'acide sulfurique à ce dissolvant; la partie insoluble, calcinée au rouge, laisse une cendre fortement alcaline.

La solution de chlorure de potassium évaporée à froid en présence d'acide tartrique perd une partie de son acide chlorhydrique.

Avec le chlorure de sodium, la perte en acide chlorhydrique est insignifiante.

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 25. — Étude sur la dissymétrie moléculaire : Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues ; par MM. Ph. A. GUYE et L. CHAVANNE.

Les expériences relatées dans ce mémoire ont été entreprises dans le but de rechercher si l'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire dans les séries homologues de corps actifs est un fait purement accidentel, ou s'il est en relation plus ou moins constante avec la formule du produit d'asymétrie.

Le premier exemple d'une série homologue de corps actifs présentant un maximum de pouvoir rotatoire a été signalé par Pierre et Puchot (1), à propos des éthers de l'acide valérique ; comme on le verra plus loin, il y avait une petite inexactitude dans ces premiers résultats.

Plus tard, une observation semblable a été faite dans la série des éthers de l'alcool amylique primaire préparés au moyen de l'alcool amylique du commerce ; ces éthers ont donné lieu, en effet, aux mesures suivantes (2) :

Subst.	Déviation α pour $L = 1$ dm.
Formiate d'amylo.....	+ 0° 10'
Acétate d'amylo.....	+ 1° 29'
Propionate d'amylo.....	+ 1° 24'

Ces données, évidemment incomplètes, nous ont engagés à entreprendre l'étude de plusieurs séries de dérivés amyliques

(1) PIERRE et PUCHOT, *Comptes rendus*, t. 76, p. 1332.

(2) GUYE, *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 25, p. 178.

préparés au moyen d'un alcool amylique fortement actif. Peu de temps avant la publication de nos premiers résultats sur ce sujet, MM. Frankland et Mac Gregor (1), qui étaient parvenus à isoler l'acide glycérique actif à l'état de pureté, en ont préparé les éthers homologues et ont signalé aussi l'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire dans cette série, et plus tard, chez d'autres dérivés du même acide. Enfin divers travaux, exécutés par MM. Freundler, Le Bel, Anschutz et Reiter, Walden, Purdie, Walker et Williamson et par M^{lle} I. Welt, sont venus fournir plusieurs autres exemples du même genre.

Grâce à cet ensemble de recherches, l'étude que nous nous étions proposée a avancé beaucoup plus rapidement que nous n'aurions osé l'espérer; en effet, pour établir l'allure du pouvoir rotatoire dans une seule série homologue, il faut préparer plusieurs dérivés d'un même corps actif; une seule vérification nécessite donc un travail déjà considérable.

Malgré ces difficultés, il nous a semblé qu'en ajoutant à nos propres résultats ceux qui ont été obtenus par d'autres expérimentateurs, on pouvait déjà énoncer quelques conclusions générales. C'est ce qui nous a engagés à publier ce mémoire dont la première partie a été plus spécialement consacrée à résumer les diverses observations qui viennent à l'appui des conclusions théoriques dont nous nous sommes efforcés nous-mêmes d'établir des preuves expérimentales.

La seconde partie contient la description détaillée de nos propres expériences qui n'avaient fait jusqu'à présent l'objet que de notes sommaires insérées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris* (2).

Théorie et résultats généraux.

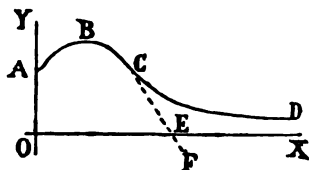
Si l'on considère une série homologue de corps actifs à un seul carbone asymétrique, de la formule générale *Cabcd*, les quantités *a*, *b*, *c*, *d* satisfaisant aux relations $a > b > c > d$, et *a* représentant le groupe variable, on peut démontrer, en s'appuyant sur la formule du produit d'asymétrie, que les pouvoirs rotatoires de ces corps prendront d'abord des valeurs croissantes, passeront par un maximum et reprendront ensuite des valeurs décroissantes et asymptotiques (3). La courbe ABCD obtenue en portant en abs-

(1) FRANKLAND et MAC GRÉGOR, *Journ. Chem. Soc.*, 1893, p. 1410.

(2) GUYE et CHAVANNE, *Comptes rendus*, t. 115, p. 1451 et 1454; t. 120, p. 452.

(3) GUYE, *Comptes rendus*, t. 116, p. 1454.

cisses les masses du groupe variable a , et en ordonnées, les pouvoirs rotatoires des corps de la formule $C\ abcd$, indique l'allure générale de ces variations. La seule condition requise par la théorie est que le tétraèdre schématique ne soit que peu déformé, d'un terme à l'autre de la série homologue. Il est évident que cette condition sera d'autant mieux remplie que les trois groupes invariables b, c, d , seront plus petits relativement au groupe variable a .



Si, au lieu de supposer, comme nous venons de le faire, que le terme a soit seul variable, nous admettons que les deux masses a et b puissent varier, et cela en croissant toujours d'une même quantité m , on démontrerait de même, ainsi que l'a fait M. Freundler (1), dans son travail sur les éthers tartriques tétrasubstitués, que la courbe des pouvoirs rotatoires est encore de la forme ABCD, bien que moins rapidement asymptotique.

Expérimentalement, ce résultat peut être considéré comme tout à fait inattendu. Toutes les recherches récentes sur les constantes

(1) FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 11, p. 316. — Lorsque les substitutions ou introductions de radicaux se font en même temps sur deux groupes, comme c'est le cas pour les éthers maliques, tartriques, etc., il est possible que le tétraèdre schématique soit plus facilement déformé. En outre, il convient de rappeler que la démonstration de M. Freundler suppose que les deux masses a et b et leurs moments croissent toujours d'une même quantité m . Lorsqu'on suppose toutes les masses aux sommets d'un tétraèdre régulier, cela permet en effet de considérer le produit d'asymétrie comme une fonction d'une seule variable. Mais si l'on se place dans le cas général, c'est-à-dire si l'on suppose les quatre masses à des distances inégales du centre de figure du carbone asymétrique et exerçant les unes sur les autres des attractions, ou répulsions, les deux masses variables a et b pourront bien augmenter l'une et l'autre d'une même quantité m , mais leurs moments (produits des masses par les distances du centre de figure du carbone asymétrique aux centres de gravité des masses) augmenteront de quantités différentes. En d'autres termes, le produit d'asymétrie qui, dans l'hypothèse simplifiée, était une fonction d'une variable, deviendra, pour la formule complète, une fonction de deux variables; la forme de la courbe pourra dans ce cas être très différente de celle indiquée par la figure ci-dessus. L'anomalie signalée récemment par M. Freundler [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 13, p. 6] dans une note préliminaire sur les éthers de l'acide méthyladipique est évidemment en relations avec des considérations de cette nature.

physico-chimiques de corps appartenant à une même série homologue, tendent en effet à prouver que celles-ci ne sont représentées que par des courbes à allure toujours croissante ou toujours décroissante; ces courbes peuvent revêtir parfois un caractère asymptotique; mais elles ne présentent pas de maximum ni de minimum. Tel est le cas, par exemple, des volumes moléculaires, des températures d'ébullition, des réfractions moléculaires, de la dispersion moléculaire, des constantes capillaires, des chaleurs spécifiques ou de formation, des rotations magnétiques, etc., etc.

Les seuls corps actifs qui puissent être pris ici en considération sont caractérisés ou par un seul carbone asymétrique ou par deux carbones asymétriques identiques. Ce sont des composés répondant aux formules $Cabcd$ et $Cabc - Cabc$.

Dans ce dernier cas, il est évident, d'après les considérations développées sur la superposition des effets optiques des carbones asymétriques dans une même molécule (1), que l'on doit raisonner comme si chaque carbone était seul, l'activité totale étant égale au double de celle d'un seul carbone asymétrique. En d'autres termes, les corps de la formule $Cabc - Cabc$ rentrent dans le cas des composés $Cabcd$; pour cela, il suffit de poser $d = Cabc$.

Nous aurons donc à passer en revue les résultats obtenus dans l'étude des corps actifs homologues chez lesquels le groupe le plus lourd a est seul variable, ou chez lesquels les deux groupes les plus lourds a et b sont seuls variables.

Pour la mesure de l'activité optique, trois constantes ont été proposées :

1° La rotation spécifique

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}.$$

2° La rotation moléculaire

$$[M]_D = [\alpha]_D \frac{M}{10}.$$

3° La déviation moléculaire

$$[\delta]_D = \frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{\frac{M}{d}}.$$

Au premier abord, il semblerait nécessaire de calculer pour chaque série de corps les valeurs de ces trois constantes. Bien que nous ayons fait ainsi, lors de la publication de nos premiers résultats, nous croyons cependant devoir nous servir exclusivement

(1) GUYE et GAUTIER, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 11, p. 1178 et t. 13, p. 467.

dans ce mémoire de la « rotation spécifique. » Deux raisons nous y engagent :

D'une part, ce mode de faire a l'avantage de ne rien changer aux habitudes actuelles ; et d'autre part, les deux dernières constantes ne deviennent intéressantes que si la formule du produit d'asymétrie permettait, sous sa forme actuelle, de déterminer *a priori* avec une complète exactitude la position du maximum d'activité dans chaque série homologue. Or, comme on le verra dans la suite de ce travail, tel n'est pas encore le cas.

Dans ces conditions, l'emploi des deux dernières constantes nous paraît devoir être différé jusqu'à l'époque où l'étude de ces problèmes sera plus avancée.

Théoriquement, nous devrions enfin comparer les valeurs des rotations spécifiques à celles du produit d'asymétrie qui, sous sa forme complète, est donné par la formule (1) :

$$P = \frac{(A_1 - B_1 + A_2)(A_2 - C_2 + A_3)(A_3 - D_3 + A_4)(B_4 - C_4 + A_5)(B_5 - C_5 + A_6)(C_6 - D_6 + A_7)}{(a + b + c + d)^6}$$

Mais, dans l'impossibilité où l'on est actuellement de déterminer tous les éléments numériques dont dépend cette formule, nous avons adopté la forme simplifiée qu'elle revêt, lorsqu'on suppose les masses *a, b, c, d* concentrées aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier, soit :

$$P = \frac{(a - b)(a - c)(a - d)(b - c)(b - d)(c - d)}{(a + b + c + d)^6} (I \sin \alpha)^6$$

ou bien, en négligeant le facteur constant $(I \sin \alpha)^6$:

$$P = \frac{(a - b)(a - c)(a - d)(b - c)(b - d)(c - d)}{(a + b + c + d)^6}.$$

Cette formule fait abstraction d'un trop grand nombre d'éléments pour qu'il n'y ait pas souvent désaccord entre l'expérience et la théorie, en ce qui concerne du moins la position exacte du maximum. On verra qu'il en est ainsi dans un grand nombre de cas. Les valeurs de *P* que nous avons calculées ne sont donc que de simples indications. L'essentiel est de déterminer expérimentalement la courbe des pouvoirs rotatoires dans chaque série homologue, et de s'assurer que cette courbe revêt bien exclusivement l'une ou l'autre des deux formes suivantes :

(a) Le tracé avec valeur maximum de $[\alpha]_D$, indiqué en A B C D dans la figure ci-dessus.

(1) GUYE, *loc. cit.*

(b) Le tracé avec valeurs décroissantes de $[\alpha]_D$, indiqué en B C D.

On démontre en effet que si le tétraèdre est peu déformé lorsqu'on passe d'un terme à l'autre d'une série homologue, la courbe des valeurs de P, déduite de la formule complète, a la même forme que celle tirée de la formule incomplète, avec cette différence que la position du maximum sur la première courbe peut être avancée ou reculée (1) par rapport à la deuxième courbe.

Nous avons subdivisé les diverses séries de corps actifs étudiés en :

- 1° Séries homologues à un seul groupe variable;
- 2° Séries homologues à deux groupes variables;
- 3° Séries formées de corps voisins, mais non homologues.

Les séries sous chiffres 1° et 2° ont été enfin réparties chacune en deux classes :

- (a) Séries présentant un maximum de $[\alpha]_D$.
- (b) Séries ne présentant pas un maximum de $[\alpha]_D$.

I. — SÉRIES HOMOLOGUES A UN SEUL GROUPE VARIABLE.

Les séries homologues à un seul groupe variable, étudiées aujourd'hui, sont au nombre de dix-sept.

Elles appartiennent aux dérivés amyliques, glycériques, maliques, tartriques, amyliques secondaires, lactiques, α -oxybutyriques, chloropropioniques.

Nous distinguerons enfin deux genres de séries homologues :

- (a) Celles qui présentent un maximum de $[\alpha]_D$.
- (b) Celles qui ne présentent aucun maximum de $[\alpha]_D$.

PREMIÈRE CLASSE. — Séries avec maximum de $[\alpha]_D$.

1. Éthers sels de l'alcool amylique $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}^*\text{H}_2 \end{smallmatrix} > \text{CHCH}^*\text{OH}$ (voir 2° partie). — Ces éthers dérivent tous des acides de la série normale.

TABLEAU

(1) GUYE, *Comptes rendus*, t. 116, p. 1451.

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P · 10 ⁴ .
Formiate d'amyle.....	C ¹² H ¹⁴ CO ² H	2,01	332
Acétate d'amyle.....	C ¹⁴ H ¹⁸ CO ² CH ³	2,53	374
Propionate d'amyle.....	C ¹⁶ H ²² CO ² C ³ H ⁷	2,77	373
Butyrate d'amyle.....	C ¹⁸ H ²⁶ CO ² C ⁴ H ⁹	2,69	351
Valérate d'amyle.....	C ²⁰ H ³⁰ CO ² C ⁵ H ¹¹	2,52	321
Caproate d'amyle.....	C ²² H ³⁴ CO ² C ⁶ H ¹³	2,40	289
Heptylate d'amyle.....	C ²⁴ H ³⁸ CO ² C ⁷ H ¹⁵	2,31	258
Caprylate d'amyle.....	C ²⁶ H ⁴² CO ² C ⁸ H ¹⁷	2,10	229
Nonylate d'amyle.....	C ²⁸ H ⁴⁶ CO ² C ⁹ H ¹⁹	1,95	204
Undécylate d'amyle.....	C ³⁰ H ⁵⁰ CO ² C ¹¹ H ²¹	1,88	161
Laurate d'amyle.....	C ³² H ⁵⁴ CO ² C ¹² H ²³	1,56	144
Palmitate d'amyle.....	C ³⁶ H ⁶² CO ² C ¹⁵ H ²⁷	1,28	93,5
Stéarate d'amyle.....	C ³⁸ H ⁶⁶ CO ² C ¹⁷ H ³¹	1,27	76,7

Dans cette série, le maximum du pouvoir rotatoire correspond au propionate d'amyle, et celui du produit d'asymétrie à l'acétate d'amyle. Pour les termes élevés, les valeurs de [α]_D sont asymptotiques; elles ne changent pas de signe, comme on pourrait le supposer en prolongeant empiriquement la portion de la courbe figurée en B C (voir figure ci-dessus).

2. *Éthers oxydes de l'alcool amylique* (voir 2^e partie). — Ces éthers dérivent de l'alcool amylique et des radicaux alcoylés, les uns primaires et normaux, les autres un peu différents.

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P · 10 ⁴ .
Oxyde de méthylamyle.....	O $\begin{array}{l} \text{CH}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}^2\text{H}^{11} \end{array}$	0,39	218
— d'éthylamyle.....	O $\begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C}^3\text{H}^{11} \end{array}$	0,61	332
— de propylamyle.....	O $\begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \diagdown \\ \text{C}^4\text{H}^{11} \end{array}$	0,90	374
— de butyl- <i>n</i> -isoamyle....	O $\begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^9 \\ \diagdown \\ \text{C}^5\text{H}^{11} \end{array}$	1,33	373
— de iso-butyl-amyle....	O $\begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^9 \\ \diagdown \\ \text{C}^5\text{H}^{11} \end{array}$	0,96	373
— d'amylamyle.....	O $\begin{array}{l} \text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^3 \end{array}$	0,70	"
— de cétylamyle.....	O $\begin{array}{l} \text{C}^{16}\text{H}^{33} \\ \diagdown \\ \text{C}^{17}\text{H}^{11} \end{array}$	0,31	104
— de benzylamyle.....	O $\begin{array}{l} \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C}^8\text{H}^{11} \end{array}$	1,82	307

Les valeurs maxima du pouvoir rotatoire et du produit d'asymétrie correspondent aux éthers butylique et propylique.

3. *Éthers sels de l'acide valérique actif* (voir 2^e partie). — L'alcool amylique actif, soumis à l'oxydation, se convertit en un acide valérique actif qui a été le point de départ de la préparation des éthers homologues ci-après.

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^6$.
Acide valérique.....	C ^H H ^o CO ^H	13,64	218
Valérate de méthyle.....	C ^H H ^o CO ^C CH ³	16,88	332
— d'éthyle.....	C ^H H ^o CO ^C C ^H H ³	13,44	374
— de propyle.....	C ^H H ^o CO ^C C ^H H ³	11,68	364
— de butyle «.....	C ^H H ^o CO ^C C ^H H ³	10,60	351
— d'isobutyle.....	C ^H H ^o CO ^C C ^H H ³	10,48	351
— de benzyle.....	C ^H H ^o CO ^C C ^H H ³	5,31	221

Dans cette série, on n'observe un maximum de pouvoir rotatoire qu'en prenant comme premier terme l'acide valérique ; le maximum correspond alors au valérate de méthyle, et celui du produit d'asymétrie au valérate d'éthyle. Si l'on fait abstraction de l'acide valérique, ces éthers forment une série de corps à pouvoirs rotatoires décroissants dès le premier terme.

4. *Hydrocarbures amyliques* (M^{lle} Welt) (1). — Ces corps préparés et étudiés par M^{lle} Welt, peuvent être considérés comme les combinaisons du radical amyle actif avec les radicaux méthyle, éthyle, etc.

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^6$.
Éthylamyle.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^{\text{H}^3} \end{array} > \text{CHCH}^{\text{C}}\text{C}^{\text{H}^3}$	6,23	295
Propylamyle.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^{\text{H}^3} \end{array} > \text{CHCH}^{\text{C}}\text{C}^{\text{H}^3}$	6,44	321
Isobutylamyle.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^{\text{H}^3} \end{array} > \text{CHCH}^{\text{C}}\text{C}^{\text{H}^3}$	5,88	271
Diamyle.....	C ¹⁰ H ²²	2. 5,97=11,95	374

Pour le diamyle, corps caractérisé par deux carbones asymé-

(1) WELT, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 41, p. 1178.

triques identiques, la rotation spécifique due à un seul carbone asymétrique est 5,97, soit la moitié de la rotation spécifique observée + 11,95. En outre, il convient de remarquer que les termes 3 et 4 ne sont pas exactement comparables aux termes 1 et 2, chez lesquels le radical amyle actif est combiné à des radicaux normaux (éthyle, propyle). Néanmoins, l'existence d'un maximum de pouvoir rotatoire dans cette série, ne paraît devoir faire l'objet d'aucun doute.

5. *Éthers sels de l'alcool amylique secondaire* (Le Bel) (1). — Cet alcool $\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{C}^2\text{H}^7$, dédoublé par M. Le Bel, lui a permis de préparer trois éthers sels dont les rotations spécifiques passent par un maximum.

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Acétate d'amyle secondaire...	$\text{CH}^3\text{CH}(\text{OCOCH}^3)\text{C}^2\text{H}^7$	— 4,06	949
Propionate d'amyle secondaire.	$\text{CH}^3\text{CH}(\text{OCOC}^2\text{H}^5)\text{C}^2\text{H}^7$	— 8,55	390
Butyrate d'amyle secondaire..	$\text{CH}^3\text{CH}(\text{OCOC}^3\text{H}^7)\text{C}^2\text{H}^7$	— 8,24	483
Valérate d'amyle secondaire..	$\text{CH}^3\text{CH}(\text{OCOC}^4\text{H}^9)\text{C}^2\text{H}^7$	"	490
Caproate d'amyle secondaire..	$\text{CH}^3\text{CH}(\text{OCOC}^5\text{H}^{11})\text{C}^2\text{H}^7$	"	487

Le produit d'asymétrie ne passe par un maximum qu'avec le valérate d'amyle secondaire.

6. *Éthers sels de l'acide glycérique avec les alcools primaires normaux* $\text{CH}^3\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CO}^2\text{R}$. — MM. Frankland et Mac Gregor, après avoir isolé l'acide glycérique lévogyre, en ont préparé plusieurs intéressantes séries d'éthers (2).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Glycérate de méthyle.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CO}^2.\text{CH}^3$	— 4,80	289
— d'éthyle.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$	— 9,18	315
— de propyle.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CO}^2.\text{C}^3\text{H}^7$	— 13,94	358
— de butyle	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CO}^2.\text{C}^4\text{H}^9$	— 13,19	347
— d'heptyle.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CO}^2.\text{C}^7\text{H}^{15}$	— 11,30	269
— d'octyle.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2.\text{CO}^2.\text{C}^8\text{H}^{17}$	— 10,22	211

(1) LE BEL, *Comptes rendus*, t. 120, p. 254.

(2) FRANKLAND et MAC GREGOR, *Chem. Soc.*, 1893, p. 1416.

7. *Éthers sels de l'acide diacétylglycérique avec les alcools primaires normaux* $\text{CH}_3(\text{OCO} \cdot \text{CH}_2)\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{COOR}$ (Frankland et Mac Grégor

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Diacétylglycérate de méthyle..	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$	+ 12,04	"
— d'éthyle.....	$\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	+ 16,31	"
— de propyle..	$\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^3\text{H}^7$	+ 19,47	17,4
— d'heptyle....	$\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^7\text{H}^{13}$	+ 16,63	67,4
— de capryle...	$\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^8\text{H}^{17}$	+ 15,87	90,7

Le maximum de [α]_D est compris entre l'éther propylique et l'éther heptylique. Celui de P n'est atteint qu'avec l'éther du radical $\text{C}^{13}\text{H}^{27}$.

8. *Éthers sels du malate de méthyle* (Walden) (1).

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Acétyl-malate de méthyle.....	$\text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$ $\text{CHO}(\text{CH}^3\text{CO})\text{CO}^2\text{CH}^3$ $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2\text{CH}^3$	— 22,37	"
Propionyl-malate de méthyle..	 $\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^2\text{CH}^3$ $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CH}^3$	— 22,90	"
Butyryl-malate de méthyle....	 $\text{CHO}(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO})\text{CO}^2\text{CH}^3$ $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2\text{CH}^3$	— 22,51	17,4

9. *Éthers sels de l'acide lactique* $\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOR}$. — Les éthers suivants ont été préparés par M. Walker (2) :

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Lactate de méthyle.....	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3 \cdot \text{CH}^3$	— 11,40	79
— d'éthyle.....	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3 \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	— 14,52	74
— de propyle.....	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3 \cdot \text{C}^3\text{H}^7$	— 17,06	65

(1) WALDEN, *Zeit. phys. Ch.*, t. 17, p. 245.

(2) WALKER, *Chem. Soc.*, 1895, p. 922,

Ces observations n'indiquent aucun maximum. Mais, d'après des recherches encore inédites, faites par l'un de nous en collaboration avec M. Goudet, le pouvoir rotatoire du lactate de butyle normal est certainement inférieur à celui de l'éther propylique. C'est donc ce dernier qui donne la valeur maximum de $[\alpha]_D$.

10. Éthers de l'acide α -oxybutyrique $C^4H^5.CHOH.COOR$ (Guye et Jordan) (1)

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^6$.
Oxybutyrate d'éthyle.....	$C^4H^5O^2C^2H^5$	— 1,9	319
— de propyle.....	$C^4H^5O^2C^3H^7$	»	330
— d'isobutyle.....	$C^4H^5O^2C^4H^9$	— 7,7	309
— de butyle n.....	$C^4H^5O^2C^4H^9$	— 9,7	309
— d'heptyle.....	$C^4H^5O^2C^7H^{13}$	— 6,1	233
— d'octyle.....	$C^4H^5O^2C^8H^{17}$	— 5,3	209

11. Dérivés acétylés des éthers de l'acide α -oxybutyrique $C^2H^3.CH(OCOCH^3).COOR$ (Guye et Jordan).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^6$.
Éther isobutylique.....	$C^6H^9O^4C^4H^9$	— 27,9	228
— butylique n.....	$C^6H^9O^4C^4H^9$	— 30,7	228
— heptylique.....	$C^6H^9O^4C^7H^{13}$	— 21,8	425
— octylique.....	$C^6H^9O^4C^8H^{17}$	— 18,6	341

DEUXIÈME CLASSE. — *Séries homologues sans maximum de $[\alpha]_D$.*

12. Éthers amyliques homologues de l'acide chloracétique (voir 2^e partie).

Éthers.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^6$.
Mono-chloracétate d'amyle.....	+ 3,44	337
Mono-chloropropionate d'amyle.....	+ 3,04	306

(1) GUYE et JORDAN, *Comptes rendus*, t. 120, p. 1274.

13. *Éthers anyliques dérivés des acides aromatiques* (voir 2^e partie).

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Benzoate d'amyle	$C^6H^5.CO^2.C^5H^{11}$	+ 4,96	375
Phénylacétate d'amyle	$C^6H^5.CH^3.CO^2.C^5H^{11}$	+ 3,84	245
Phénylpropionate d'amyle	$C^6H^5.C^2H^4.CO^2.C^5H^{11}$	+ 2,15	216

14. *Ethers oxydes à radicaux aromatiques* (M^{lle} Welt).

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Oxyde de phénylamyle	$C^6H^5OC^5H^{11}$	+ 4,01	309
— de benzylamyle	$C^6H^5CH^2OC^5H^{11}$	+ 1,82	278

15. *Éthers de l'acide amylacétique* (M^{lle} Welt).

ÉTHERS.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Amylacétate de méthyle	+ 6,71	375
— d'éthyle	+ 6,66	343

16. *Éthers sels de l'acide glycérique avec les alcools secondaires* (Frankland et Mac Gregor).

ÉTHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Glycérate d'isopropyle	$CH^3OH.CHOH.CO^2C^3H^7$	— 11,82	458
— de butyle secondaire	$CH^3OH.CHOH.CO^2C^4H^9$	— 10,58	347

17. *Ethers sels de l'acide chloropropionique* $\text{CH}_3\text{.CHCl.COOR}$
(Walker) (1).

ETHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Chloropropionate de méthyle..	$\text{C}^3\text{H}^4\text{ClO}^2\text{.CR}^3$	+ 26,83	336
— d'éthyle.....	$\text{C}^3\text{H}^4\text{ClO}^2\text{.C}^2\text{H}^4$	+ 19,38	416
— de propyle..	$\text{C}^3\text{H}^4\text{ClO}^2\text{.C}^3\text{H}^7$	+ 11,00	447

Le maximum de P est atteint avec un éther supérieur.

II. — SÉRIES HOMOLOGUES A DEUX GROUPES VARIABLES

Les séries homologues à deux groupes variables étudiées aujourd'hui sont au nombre de sept. Elles appartiennent aux dérivés maliques et tartriques.

PREMIÈRE CLASSE. — *Séries avec maximum de* [α]_D.

18. *Éthers neutres de l'acide tartrique.* — D'après les recherches de M. Freundler (2), le maximum ne paraît devoir faire l'objet d'aucun doute; car s'il est incertain, en ce qui concerne les éthers purs, dont quelques-uns n'ont pu être étudiés qu'à l'état de surfusion, on le constate lorsqu'on effectue les observations sur les solutions alcooliques.

ETHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .		Produit d'asymétrie P $\cdot 10^3$.
		Éther pur.	Solution alcoolique.	
Tartrate de méthyle.....	$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4(\text{CH}^3)^2$	+ 2,1	»	395
— d'éthyle.....	$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2$	+ 7,7	»	318
— de propyle.....	$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4(\text{C}^3\text{H}^7)^2$	+ 12,4	+ 12,0	280
— de butyle.....	$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4(\text{C}^4\text{H}_9)^2$	+ 10,3	+ 11,3	245

Les valeurs de [α]_D passent par un maximum celles de P sont constamment décroissantes.

(1) WALKER, *loc. cit.*

(2) FREUNDLER, *Thèse*, Paris 1894, p. 63 ou *loc. cit.*

19. *Éthers neutres de l'acide malique* (Anschütz et Reiter) (1).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Malate de méthyle.....	CH ³ CO ² CH ³ CHOHCO ² CH ³	— 6,86	193
— d'éthyle.....	CH ³ CO ² C ² H ⁵ CHOHCO ² C ² H ⁵	— 10,65	167
— de propyle.....	CH ³ CO ² C ³ H ⁷ CHOHCO ² C ³ H ⁷	— 11,60	148
— de butyle.....	CH ³ CO ² C ⁴ H ⁹ CHOHCO ² C ⁴ H ⁹	— 10,72	126

20. *Éthers neutres de l'acide malique* (Walden) (2).

Éthers.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Malate de méthyle.....	— 6,30	193
— d'éthyle.....	— 9,83	170
— de propyle.....	— 11,50	148
— d'isobutyle.....	— 11,06	122
— de capryle.....	— 7,13	97

21. *Éthers sels de l'acide méthoxysuccinique*

Ces éthers ont été préparés et étudiés par MM. Purdie et Williamson (3).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times 10^3$.
Éther méthylque.....	C ² H ⁴ O ² (CH ³) ²	52,51	106
— éthylique.....	C ² H ⁴ O ² (C ² H ⁵) ²	50,11	122
— propylique.....	C ² H ⁴ O ² (C ³ H ⁷) ²	45,21	125
— butylique-n.....	C ² H ⁴ O ² (C ⁴ H ⁹) ²	46,03	121

(1) ANSCHÜTZ et REITER, *Zeit. phys. Ch.*, t. 16, p. 495.(2) WALDEN, *loc. cit.*(3) PURDIE et WILLIAMSON, *Chem. Soc. Trans.*, 1895, p. 979.

22. Éthers sels de l'acide éthoxysuccinique



(Purdie et Williamson).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Éther méthylique.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2(\text{CH}^3)^2$	60,98	32
— éthylique.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$	55,48	59
— propylique.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2(\text{C}^3\text{H}^7)^2$	51,95	76
— butylique.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2(\text{C}^4\text{H}^9)^2$	46,43	85

Le maximum de P serait atteint avec un éther supérieur.

23. Éthers sels du tartrate de méthyle (Freundler).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.		Produit d'asymétrie $P \times 10^3 \times 2$.
		Liquide.	Solution alcoolique.	
Dibutryltartrate de méthyle.	$\text{CHO}(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3$ $\text{CHO}(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3$	— 15,1	— 12,6	396
Divaléryltartrate de méthyle.	$\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3$ $\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3$	— 16,1	— 12,9	496
Dicaproyltartrate de méthyle.	$\text{CHO}(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3$ $\text{CHO}(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3$	— 15,9	— 12,4	561

DEUXIÈME CLASSE. — Séries sans maximum de $[\alpha]_D$.

24. Éthers sels du tartrate de propyle (Freundler).

Éthers.	Formules.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.		Produit d'asymétrie $P \cdot 10^3 \cdot 2$.
		Liquide.	Solution alcoolique.	
Dipropionyltartrate de propyle	$\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$ $\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$	+ 5,6	+ 6,3	+ 18,4
Dibutryltartrate de propyle.	$\text{CHO}(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$ $\text{CHO}(\text{C}^4\text{H}^9\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$	+ 5,2	+ 6,2	»
Divaléryltartrate de propyle.	$\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$ $\text{CHO}(\text{C}^3\text{H}^7\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$	+ 3,3	+ 3,6	— 5,6
Dicaproyltartrate de propyle.	$\text{CHO}(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$ $\text{CHO}(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^3\text{H}^7$	+ 2,2	+ 3,6	— 224,0

25. *Ethers de l'acide acétylmalique* (Anschütz et Reiter) (1).

ETHERS.	FORMULES.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times$ 10 ⁴ .
Acétylmalate de méthyle.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^*\text{CO}^*\text{CH}^3 \\ \\ \text{CHO}(\text{CH}^*\text{CO})\text{CO}^*\text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \end{array}$	— 22,86	»
— d'éthyle.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \\ \\ \text{CHO}(\text{CH}^*\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \\ \\ \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \end{array}$	— 22,60	17,4
— de propyle n. ..	$\begin{array}{c} \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \\ \\ \text{CHO}(\text{CH}^*\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \\ \\ \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \end{array}$	— 21,68	35,3
— de butyle.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \\ \\ \text{CHO}(\text{CH}^*\text{CO})\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \\ \\ \text{CH}^*\text{CO}^*\text{C}^*\text{H}^3 \end{array}$	— 19,93	50,1

Si l'on se place au point de vue purement expérimental, on constate que les séries à deux groupes variables sont caractérisées comme les précédentes ou par un maximum de [α]_D ou par des pouvoirs rotatoires décroissant dès le premier terme. Les valeurs du produit d'asymétrie ne s'accordent pas très bien avec celles de [α]_D ; il faut en conclure que les déformations du tétraèdre deviennent notables.

III. — SÉRIES DE CORPS NON HOMOLOGUES.

On peut se demander enfin si les séries de dérivés halogénés, dans lesquelles on remplace successivement le chlore par le brome et l'iode, ou un atome de chlore successivement par deux, trois atomes du même élément se comportent peut-être comme des séries homologues. En effet, si le schéma moléculaire est peu déformé en passant d'un terme à l'autre, ce résultat est possible ; si, au contraire, les déformations sont notables, la courbe des pouvoirs rotatoires prendra une forme qui ne peut encore être prévue.

C'est dans le sens de cette seconde alternative que doivent être interprétées les données expérimentales réunies dans les tableaux suivants :

26. *Ethers amyliques halogénés* (Le Bel) (2).

ETHERS.	Rotation spécifique [α] _D .	Produit d'asymétrie P $\times$ 10 ⁴ .
Chlorure d'amyle.....	+ 1,24	283
Bromure d'amyle.....	+ 3.75 (2.17)	364
Iodure d'amyle.....	+ 5.31 à 5.41 (3.79)	302

(1) ANSCHÜTZ et REITER, *loc. cit.*(2) LE BEL, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 21, p. 543.

Les valeurs entre parenthèses sont celles que nous avons obtenues.

27. Éthers acétiques halogénés (voir 2^e partie).

Éthers.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie P · 10 ⁴ .
Monochloracétate d'amyle.....	+ 3,44	337
Dichloracétate d'amyle.....	+ 2,77	260
Trichloracétate d'amyle.....	+ 2,71	104

28. Éthers acétiques halogénés (voir 2^e partie).

Éthers.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie P · 10 ⁴ .
Monochloracétate d'amyle.....	3,44	337
Monobromacétate d'amyle.....	2,06	230

Seuls les dérivés des acides mono-, di- et trichloré paraissent se comporter comme de vrais homologues.

Par contre, dans les séries homologues d'un acide halogéné, les pouvoirs rotatoires suivent la même allure que précédemment, ainsi que le prouvent les observations relatives à la série 12.

Résumé et conclusions.

Si l'on jette un coup d'œil rétrospectif sur l'ensemble des résultats dont nous venons de rendre compte, on peut en déduire les conclusions générales suivantes :

1^o Pour les corps à un seul carbone asymétrique, *Cabcd* (ou à deux carbones asymétriques identiques, ce qui revient à peu près au même), dont le groupe le plus lourd seul varie, la formule du produit d'asymétrie indique que le pouvoir rotatoire passe par un maximum et prend ensuite des valeurs décroissantes ; si le groupe le plus lourd *a* est déjà considérable par rapport aux trois autres, les valeurs du pouvoir rotatoire seront décroissantes dès le premier terme.

2^o En complet accord avec cette déduction théorique, on constate que, sur les 23 séries de corps actifs homologues répondant aux conditions ci-dessus, il y en a 16 (séries 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,

11, 18, 19, 21, 22, 23) dont les valeurs de $[\alpha]_D$ passent par un maximum, et 7 dont les valeurs de $[\alpha]_D$ sont immédiatement décroissantes dès le premier terme; aucune n'accuse une autre allure.

La fonction par laquelle on représentera le pouvoir rotatoire doit donc satisfaire à l'une ou l'autre de ces conditions; la formule complète du produit d'asymétrie dépend d'un assez grand nombre d'éléments pour qu'il en soit toujours ainsi.

3° Dans un grand nombre de cas, le maximum de $[\alpha]_D$ ne coïncide pas avec celui de P calculé par la formule incomplète. Cependant, lorsque le carbone asymétrique est de structure simple (séries 1, 2, 3, 6, 10, 11) — c'est-à-dire lorsque les valeurs de P calculées par la formule incomplète se rapprochent certainement le plus de celle que donnerait la formule complète — le maximum de $[\alpha]_D$ est généralement très voisin de celui de P. Cette indication de la formule du produit d'asymétrie n'est donc pas un fait purement accidentel.

4° Ces résultats ne s'appliquent qu'aux composés strictement homologues; si l'on remplace dans une série d'éthers normaux un radical butyle par un radical isobutyle, ou bien un atome de chlore par un atome de brome, la courbe des pouvoirs rotatoires prend une forme souvent différente. On peut conclure de là — en se reportant aux considérations théoriques qui ont été développées pour établir l'existence d'un maximum de $[\alpha]_D$ — que, dans le tétraèdre schématique, les angles des valences restent à peu près constants dans une même série strictement homologue, mais peuvent différer parfois notablement lorsqu'on passe d'un corps d'une série à un corps d'une autre série même très voisine.

5° Si l'on compare les dérivés amyliques isomères, tels que les éthers de l'acide valérique et les éthers de l'alcool amylique, on constate que les pouvoirs rotatoires sont notablement différents :

TABLEAU.

ÉTHERS.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	ÉTHERS.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.
Valérate de méthyle.....	16,83	Formiate d'amylo.....	2,01
— d'éthyle.....	13,44	Acétate d'amylo.....	2,53
— de propyle.....	11,68	Propionate d'amylo.....	2,77
— de butyle.....	10,60	Butyrate d'amylo.....	2,64

Si l'on se reporte au schéma tétraédrique et si l'on suppose concentrées aux quatre sommets du tétraèdre les masses des quatre groupes reliés au carbone asymétrique, les pouvoirs rotatoires de ces isomères devraient être égaux ; en effet, les deux groupes $\text{CH}^*\text{COO}^*\text{R}$ et COOCH^*R , de masses égales, agissent probablement sur des bras de levier peu différents.

Il faut donc en conclure que le pouvoir rotatoire dépend non seulement des masses et des bras de levier sur lesquels celles-ci agissent, mais encore des positions relatives de ces masses les unes par rapport aux autres ; positions qui dépendent, avant tout, des attractions et répulsions qui s'exercent entre elles ; on conçoit, en effet, aisément que, suivant la nature et l'intensité de ces attractions et répulsions, les valeurs numériques du produit d'asymétrie puissent varier considérablement et même parfois changer de signes.

[Genève, laboratoire de chimie de l'Université (1)].

N° 26. — Sur les modifications moléculaires et la multirotation des sucres ; par M. C. TANRET.

La plupart des sucres réducteurs ont, immédiatement après leur dissolution dans l'eau, un pouvoir rotatoire différent de celui auquel ils arrivent à se fixer après quelque temps. Si on étend à ces sucres les conclusions qui découlent de mes observations sur le glucose, on est amené à admettre que chacun d'eux se transforme dans l'eau en une modification qui correspond au glucose β et que, par conséquent, le pouvoir stable du sucre dissous est bien celui de cette modification même. Le phénomène de la multirotation des sucres s'explique ainsi sans qu'on ait besoin de supposer soit des états d'hydratation différents, soit des poids moléculaires inégaux pour le corps solide et le corps dissous, puisque le glucose α , cristallisé dans l'alcool à 95°, est anhydre comme les glucoses β et γ , et que la cryoscopie assigne le même poids moléculaire aux trois glucoses. Cependant, l'exemple seul du glucose pouvait paraître insuffisant pour autoriser semblable généralisation ; j'ai donc cherché à obtenir d'autres sucres réducteurs sous des états isomériques analogues à ceux du glucose. Or, j'y suis déjà arrivé pour quelques-uns : le lactose, le galactose, l'isodulcite et l'arabinose. Chaque modification de ces sucres ayant un pouvoir rotatoire propre, il s'ensuit qu'une solution sucrée doit sa rotation à la modification ou

(1) La deuxième partie de ce mémoire sera publiée prochainement.

aux mélanges des modifications du sucre qu'elle contient actuellement.

Il convient de rappeler que Dubrunfaut, qui a découvert la multirotation du glucose et du sucre de lait (ce qu'il appelait leurs états monorotatoire et birotatoire), avait reconnu la véritable cause du phénomène, car, pour lui, les deux pouvoirs rotatoires que ces sucres possèdent successivement étaient indépendants de leur état d'hydratation et dus à des modifications moléculaires profondes produites par la cristallisation, la dissolution et la fusion. L'explication de la multirotation, donnée pour la première fois par ce savant, qui a tant contribué à la connaissance des sucres, est donc aujourd'hui pleinement confirmée par les faits.

On va voir que, selon la température à laquelle on fait cristalliser le lactose et le glucose, on obtient à volonté les sucres α , β ou γ . Mais, pour d'autres sucres, dont les modifications β et γ sont moins stables, celles-ci ne peuvent plus être préparées à chaud. On obtiendra alors la modification β en l'immobilisant, pour ainsi dire, à l'état où elle se trouve dans sa solution aqueuse concentrée par une précipitation rapide au moyen d'alcool ou d'alcool et d'éther. Mais si la précipitation tarde, le sucre se transforme sous l'influence de l'alcool, et d'autres modifications qui n'existaient pas dans la solution primitive se déposent en même temps que le sucre β . C'est en mettant cette action à profit que j'ai pu ainsi obtenir le galactose γ .

Galactose. — Le galactose a, dans les premiers moments de sa dissolution dans l'eau, un pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_p = +135^\circ$ qui diminue graduellement à froid ou rapidement à chaud pour se fixer à $\alpha_p = +81^\circ,6$. Le galactose α est alors transformé en galactose β .

Mais si on dissout à chaud le galactose dans l'alcool, son pouvoir rotatoire s'abaisse encore et cela d'autant plus que le titre alcoolique de la solution est plus élevé. Il s'est alors formé une nouvelle modification, le galactose γ , qui a pour pouvoir rotatoire $\alpha_p = +53^\circ$. Or, le galactose γ , dissous dans l'eau, se transforme peu à peu en galactose β et son pouvoir rotatoire remonte alors à $\alpha_p = +81^\circ,6$.

Les galactoses β et γ répondent ainsi aux glucoses β et γ . On ne peut cependant comme ceux-ci les faire cristalliser à chaud. Des solutions de galactose, évaporées à 45° , 75° , 95° , 105° et 125° , n'ont abandonné que du galactose α cristallisé.

On n'a réussi à les préparer qu'en ayant recours à l'alcool. Mais

celui-ci laisse également cristalliser le glucose ordinaire ; il en résulte que c'est uniquement d'après le mode opératoire suivi qu'on obtiendra à volonté l'un quelconque des trois galactoses.

Galactose α . — Le galactose qui cristallise lentement de sa solution alcoolique saturée à chaud est du galactose ordinaire ou galactose α .

On l'obtient plus rapidement, mais mélangé d'environ 1/5 de galactose β , en dissolvant rapidement du galactose ordinaire dans de l'eau froide, puis ajoutant à la solution une grande quantité d'alcool absolu pendant que le sucre est encore en majeure partie à l'état de galactose α . On bat vivement le mélange pour faire cesser la sursaturation et le galactose cristallise bientôt. Un produit ainsi obtenu avait comme pouvoir rotatoire $\alpha_p = +122^\circ$.

Galactose β : Préparation. — On dissout à 100° du galactose très pur dans 1 fois et demie à 2 fois son poids d'eau, puis quand, après quelques minutes, il s'est transformé en galactose β , on laisse refroidir. On verse alors dans la solution environ 8 fois son volume d'alcool absolu et l'on bat vivement le mélange dans un grand verre à pied. En quelques minutes, le galactose β se dépose cristallisé. Après l'avoir essoré, on le dessèche sur l'acide sulfurique.

Propriétés. — Le galactose β ainsi obtenu a comme pouvoir rotatoire $\alpha_p = +85^\circ$. C'est précisément celui que le galactose avait dans sa solution aqueuse ($p = 8^{\text{gr}}$; $v = 21^{\text{cc}},5$; $\alpha = +31^\circ,75$; $l = 1$: d'où $\alpha_p = +85^\circ,3$). Mais alors que le pouvoir de cette solution était stable, celui du galactose β cristallisé descend graduellement de $\alpha_p = +85^\circ$ à $\alpha_p = +81,6$ quand on dissout le sucre dans 20 parties d'eau à 15° ; la transformation du galactose α en galactose β n'est donc pas complète en solution concentrée ; je m'en suis assuré directement de la manière suivante :

Après avoir versé 2 centimètres cubes d'une solution de galactose $\alpha = +48^\circ 30'$ ($l = 1$) dans 20 centimètres cubes d'eau, j'ai examiné aussitôt au polarimètre et lu $\alpha = +15^\circ 42'$ (pour $l = 2$). Or, quatre heures après, la rotation tombait à la même température à $\alpha = +15^\circ 20'$: le pouvoir rotatoire était alors devenu normal.

Pasteur, qui a découvert le galactose, avait trouvé que le pouvoir rotatoire de ce sucre (qu'il appelait lactose) tombe en solution aqueuse à 15° de $[\alpha_p] = +139^\circ,6$ à $[\alpha_p] = +83^\circ,22$. En le rapportant plus tard à la raie D, Meissl (1) a proposé pour le pouvoir rotatoire du galactose la formule généralement adoptée :

$$\alpha_p = +83^\circ,883 + 0,0785 P - 0,209 t$$

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 22, p. 97; 1880.

pour une solution contenant de 4,89 à 35,36 0/0 de sucre entre 10° et 30°.

Les essais de polarimétrie que j'ai faits avec un galactose qui ne laissait à la calcination que 0,0006 de cendres ne s'accordent pas complètement avec cette formule; ils tendent à assigner au galactose un pouvoir rotatoire un peu plus élevé et qui, en solution étendue, serait sensiblement $\alpha_D = +81^{\circ},6$ à la température de 15°. Voici les résultats que j'ai obtenus avec des solutions examinées à 15° après vingt-quatre heures :

P.	V.	<i>l.</i>	α .	α_D .
1 ^{er}	60 ^{cc}	2 <i>d</i>	2° 12' à 2° 44'	81° à 82°
1	10	"	4° 41' à 4° 6'	81°,2 à 82°
1	20	"	8° 10' (1)	81°,6
1	10	"	16° 30'	82°,5
2	10,9	"	30° 30'	83°,1
8 (2)	21,5	1	31° 45'	85°,3
5,6 (3)	10	1	48° 30'	86°,6

D'autre part, une solution de 2^{er},7 de galactose pour 27 centimètres cubes a été examinée à diverses températures dans un tube de 22 centimètres entouré de molleton.

<i>t.</i>	α .	α_D .	<i>t.</i>	α .	α_D .
13°	16°,26	73°,90	20°	17°,75	80°,67
38	16°,83	76°,50	17	18	81°,80
34	17°,10	77°,72	15	18°,16	82°,54
30	17°,30	78°,63	13	18°,33	83°,32
25	17°,50	79°,54			

Une élévation de la température de 1° correspond ainsi à un abaissement du pouvoir rotatoire de 0°,39 entre 13 et 15°; de 0°,37 entre 15 et 17°; de 0°,39 entre 17 et 20°; de 0°,226 entre 20 et 25°; de 0°,18 entre 25 et 30°, etc.

L'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du galactose est donc entre 13 et 20° plus importante que ne l'indique la formule de Meissl (1).

Solubilité. — Le galactose β se dissout immédiatement dans

(1) Une différence de deux minutes ne modifierait plus le pouvoir rotatoire que de $\pm 0^{\circ},40$ pour la solution à 1/20° et de $\pm 0^{\circ},15$ pour celle à 1/10°.

(2) Galactose 8 grammes; eau 8 grammes; $t = 20^{\circ}$.

(3) Galactose 5^{er},6; eau 6^{er},15; $t = 16^{\circ}$. Ces deux solutions ont été observées aussitôt refroidies.

(4) *Loc. cit.*

1,57 partie d'eau à 22°, mais en donnant une solution sursaturée qui dépose lentement du galactose α . La solubilité du galactose dans l'eau étant celle de sa modification β , on l'a prise soit en partant d'une solution de galactose β désaturée par un long repos (1 mois), soit en agitant de l'eau fréquemment et longtemps (1 mois) avec un excès de galactose α ; les deux procédés ont conduit sensiblement aux mêmes résultats. Par le premier, j'ai trouvé que 1 partie de sucre se dissout dans 2,04 parties d'eau à 16° et, par le second, dans 2,36 parties.

Le galactose β donne également à froid des solutions sursaturées avec l'alcool à 60° et à 80°, mais, comme on va le voir, en s'y transformant partiellement en galactose γ .

Galactose γ . — Le galactose dissous dans l'alcool à 60° a comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = +73^\circ$ et, dans l'alcool à 80°, $\alpha_D = +65^\circ$; il se transforme donc en une modification à pouvoir rotatoire plus faible ou galactose γ . Comme il est d'autant moins soluble dans l'alcool que celui-ci est plus fort, il semble qu'en ajoutant de l'alcool absolu à de l'alcool faible saturé de galactose, on en puisse précipiter le galactose γ . Il n'en est cependant rien : cette modification se transforme en cristallisant et l'on n'obtient que du galactose β plus ou moins mélangé de galactose α ; de même, quand on ajoute graduellement de l'alcool absolu à une solution concentrée de galactose. Mais si, à ce galactose très pur, on ajoute 0,015 d'un phosphate alcalin, la modification formée se fixe et cristallise avec le pouvoir rotatoire qu'elle avait en solution. Sans phosphate, ce qui me paraît bien difficile à expliquer, tous les essais que j'ai faits pour faire cristalliser le galactose γ sont restés infructueux. Quoi qu'il en soit, voici comment j'opère.

Préparation. — Dans 30 grammes d'eau, on dissout à chaud 12 grammes de galactose (1) et 0^{gr},03 de phosphate de soude qu'on neutralise avec une goutte d'acide sulfurique au dixième. Après avoir maintenu la solution quelques minutes au bain-marie, on la laisse refroidir, puis, après l'avoir versée dans un grand verre à pied, on y mêle peu à peu 240 centimètres cubes d'alcool absolu et on agite vivement. Un précipité cristallin ne tarde pas à se former : on l'essore à la trompe et on le dessèche sur l'acide sulfurique. Cette opération m'a donné 2^{gr},30 de produit $\alpha_D = +64^\circ,8$.

On peut également partir de sucre imparfaitement purifié sans qu'il soit besoin d'ajouter du phosphate de soude, car, du fait de sa préparation, le galactose est généralement souillé de la plus

(1) Le galactose employé ne laissait à la calcination que 0^{gr},0006² de cendres

grande partie des phosphates qui accompagnent si opiniâtrement le sucre de lait et qui se sont déposés avec lui lorsqu'on l'a fait cristalliser dans l'alcool. Deux opérations portant chacune sur 30 grammes d'un galactose laissant à la calcination 0,0025 de cendres alcalines (formées en grande partie de phosphates) m'ont donné 32 grammes de galactose $\alpha_D = +76^\circ$; un deuxième traitement a réduit celui-ci à 16 grammes avec $\alpha_D = +62^\circ$; puis un troisième, portant cette fois sur 24 grammes de galactone $\alpha_D = +62^\circ$ a donné 15 grammes avec $\alpha_D = +55^\circ,5$. Par un dernier traitement, on a eu 8 grammes de galactose γ ayant pour pouvoir rotatoire immédiat $\alpha_D = +53^\circ,25$ (observation faite en cinq minutes à 15°).

Le galactose ainsi obtenu laisse à la calcination 0,003 de cendres légèrement alcalines. Au microscope, il apparaît cristallisé en octaèdres.

Propriétés. — Dissous dans l'eau, le galactose γ se transforme en galactose β en deux heures environ, à la température ordinaire. Son pouvoir rotatoire s'élève ainsi de $\alpha_D = +53^\circ,25$ à $\alpha_D = +81^\circ,6$, en trois fois moins de temps que celui du galactose α n'en met à descendre de $\alpha_D = +135^\circ$ à $\alpha_D = +81^\circ,6$. L'action de la chaleur et des alcalis faibles sur les pouvoirs des deux sucres est la même.

Comme la transformation du galactose γ est très rapide au début, et qu'un certain temps s'écoule toujours entre la dissolution du sucre et son examen au polarimètre, on ne connaît pas exactement son véritable pouvoir rotatoire : celui qu'on observe est toujours trop élevé.

Il convient donc d'exprimer le pouvoir rotatoire du galactose γ par $\alpha_D < 53^\circ$ et, pour la même raison, celui du glucose γ deviendra $\alpha_D < 22^\circ,5$. Inversement, le pouvoir rotatoire des sucres α qui va en diminuant dans l'eau sera $\alpha_D > 135^\circ$ pour le galactose, $\alpha_D > 106^\circ$ pour le glucose, etc. Du reste, quand on dissout à froid le galactose γ dans l'alcool à 80° , son pouvoir rotatoire descend à $\alpha_D + 47^\circ$, pour remonter ensuite, en vingt-quatre heures, à $\alpha_D + 55^\circ$, ce qui semble indiquer que ce galactose contenait encore du galactose β qui, dans l'alcool, s'est ensuite transformé en galactose γ .

Le galactose γ se dissout immédiatement à 17° dans 1,2 partie d'eau et dans 7 parties d'alcool à 60° . Ces solutions, comme celles du galactose β , sont sursaturées; au bout de peu de temps, elles laissent cristalliser du galactose α .

Quand la rotation d'une solution alcoolique saturée de galactose est devenue stable, cette solution renferme un mélange de sucres γ

et β , et le premier s'y trouve en quantité d'autant plus grande que l'alcool est plus concentré.

Si on évapore cette solution, le galactose γ se transforme en galactose β , puis celui-ci, en cristallisant, en galactose ordinaire α . Le poids de celui-ci indique donc la solubilité du galactose dans l'alcool à divers titres, abstraction faite de l'état sous lequel il s'y trouve dissous.

J'ai ainsi trouvé que le galactose est soluble à 22° dans 14,7 parties d'alcool à 60°, dans 32 parties d'alcool à 80° et dans 100 parties d'alcool à 90°. A l'ébullition, il se dissout dans 7 parties d'alcool à 80° et dans 28 parties d'alcool à 90°.

Arabinose. — L'arabinose, dissoute dans l'eau froide, a immédiatement un pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_D = +175^\circ$, qui tombe graduellement à $\alpha_D = +104$ -105°. Ce dernier pouvoir est donc celui de l'arabinose β .

Pour obtenir l'arabinose β cristallisée, on dissout l'arabinose ordinaire dans son poids d'eau bouillante, puis, après refroidissement, on bat vivement la solution dans un verre à pied avec 20 parties d'alcool absolu. En huit à dix minutes, l'arabinose β se précipite cristallisée. On la recueille à la trompe et on la dessèche sur l'acide sulfurique.

L'arabinose β n'a pu être obtenue à chaud ; l'évaporation à chaud d'une solution d'arabinose a toujours donné le sucre avec son pouvoir rotatoire primitif.

L'arabinose a le pouvoir rotatoire $\alpha_D = +105^\circ,6$, d'après Scheibler ; $\alpha_D = +105^\circ,1$, d'après Kiliani ; $\alpha_D = +105^\circ,4$, d'après Lippmann (à 20°) ; $\alpha_D = +104^\circ,64$, d'après Parcus et Tollens. Ces chiffres diffèrent peu. La concentration n'a guère d'action sur le pouvoir rotatoire de l'arabinose. A la température de 13°,5, j'ai trouvé $\alpha_D = +105^\circ$ pour des solutions à 13,8 et 20 0/0 et $\alpha_D = +104^\circ$ pour une à 2,5 0/0.

L'action de la chaleur sur le pouvoir rotatoire de l'arabinose ne paraît pas avoir été remarquée. Elle est cependant très notable, comme le montrent les résultats que j'ai obtenus avec une solution de 4^{gr},155 d'arabinose pour 29^{cc},25, examinée dans un tube de 22 centimètres entouré de molleton.

<i>t.</i>	α .	α_D .	<i>t.</i>	α .	α_D .
55°	27°	88°61	28°	30°5	100°10
51	28	91,89	23	31	101,74
43	29	95,17	18	31,50	103,38
38	29,5	96,81	12	32,16	105,54
33	30	98,45			

On voit que chaque élévation d'un degré de la température abaisse sensiblement le pouvoir rotatoire de l'arabinose d'un tiers de degré.

L'arabinose α dans l'alcool a un pouvoir rotatoire plus faible que dans l'eau ; il descend à $\alpha_D = +75,5$ dans l'alcool à 90° ($p = 1$ gr. ; $v = 15,5$; $\alpha + 9^\circ,75$) et à $\alpha_D = +89^\circ$ dans l'alcool à 60° . Il se forme donc vraisemblablement une modification analogue au galactose γ .

L'arabinose β cristallisée est peu stable. En moins de huit jours, à la température ordinaire, elle se transforme en arabinose α .

Xylose. — Le pouvoir rotatoire du xylose tombe en solution aqueuse d'environ $\alpha_D = +78^\circ$ à $\alpha_D = +18^\circ,9$ en solution à 10 0/0 à 19° (Schulz et Tollens. Bertrand). Le pouvoir rotatoire augmente avec la concentration et la température. Pour une concentration allant jusqu'à 34 0/0, on a, d'après ces auteurs

$$\alpha_D = +18,095 + 0,6698P.$$

Bertrand a observé que le pouvoir rotatoire s'élève de $0^\circ,067$ par degré de température de 20 à 25° et de $0^\circ,075$ de 25 à 30° .

En prenant ce pouvoir dans l'alcool à 60° , j'ai trouvé $\alpha_D = +28^\circ$, et dans l'alcool à 90° $\alpha_D = +34^\circ,17$ ($P = 1$ gr. ; $v = 15,3$; $\alpha = 4^\circ,5$).

La chaleur et l'alcool agissent donc dans le même sens.

Je n'ai pas réussi à obtenir cristallisé le xylose β autrement qu'à l'état de mélange. L'évaporation à chaud de sa solution ne m'a jamais donné que du xylose ($\alpha_D = +78^\circ$). Mais en précipitant sa solution concentrée par l'alcool et l'éther, j'ai eu des produits cristallisés dont le pouvoir rotatoire variait de $\alpha_D = +31^\circ,6$ à $\alpha_D = +44^\circ$. Le xylose β est peu stable ; en quelques jours, le pouvoir rotatoire des mélanges de sucres α et β remonte à $\alpha_D = +78^\circ$.

Isodulcité (*rhamnose, isodulcitolose*). — L'isodulcité $C^6H^{12}O^5.H^2O$ est lévogyre dans les premiers moments de sa dissolution dans l'eau. Avec un sucre précipité par l'éther de sa solution alcoolique, j'ai observé $\alpha_D = -7^\circ,14$ (en deux minutes et demie). Jacobi (1) a trouvé $\alpha_D = -5^\circ,6$ et Gernez (2) $\alpha_D = -6^\circ,5$ (en une minute et demie). En un quart d'heure, à la température ordinaire, le pouvoir rotatoire change de sens, et au bout d'une heure, il devient stable et voisin de $\alpha_D = +9^\circ,1$. Telle est la rotation spécifique, rapportée au sucre hydraté, que j'ai trouvée comme moyenne d'une dizaine d'essais, faits tant avec de l'isodulcité anhydre que de l'isodulcité

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 10, p. 1032.

(2) *Comptes rendus*, t. 121, p. 1150.

hydratée en solutions à 1/10° et 1/20° et à la température de 13°,5 à 15°. Elle se trouve être également la moyenne des valeurs extrêmes qui ont été assignées à l'isodulcite, depuis $\alpha_p = +8°,1$ jusqu'à $\alpha_p = +9°,75$ (Gernez) (1).

On dit généralement que l'isodulcite fond vers 93°. D'après mes expériences, ce chiffre est trop élevé. En prenant le point de fusion de l'isodulcite dans des tubes effilés et fermés et avec un thermomètre plongeant complètement dans l'eau du bain, j'ai toujours vu le sucre fondre entre 87 et 88°.

Isodulcite anhydre. — Quand on chauffe à l'étuve de l'isodulcite en poudre, sur un verre de montre, à côté d'un cristal de ce sucre, on voit à 82° la poudre s'agglutiner et la surface du cristal humecter. En subissant cette demi-fusion, l'isodulcite perd peu à peu 2,5 0/0 d'eau, puis redevient solide. On peut alors, en élevant graduellement la température, chauffer l'isodulcite jusqu'au-dessus de 100° sans la faire fondre; elle a alors perdu 1 molécule d'eau. L'opération demande environ six heures pour 2 grammes de sucre.

Quand on maintient quelque temps à 92° de l'isodulcite fondue, dans un verre de montre, elle se recouvre d'un voile cristallin d'isodulcite anhydre. Si on a soin de répartir ces cristaux dans la masse et d'agiter de temps en temps pour renouveler les surfaces, toute l'isodulcite finit par cristalliser. On chauffe à la fin à 100°.

On peut encore déshydrater rapidement l'isodulcite en évaporant sa solution au bain-marie. Quand celle-ci est réduite en sirop très épais, on modère le feu et on projette de temps en temps du sucre anhydre dans la capsule, en agitant sans cesse jusqu'à ce que la cristallisation commence. Il ne faut plus alors que quelques minutes pour avoir l'isodulcite anhydre sous forme de poudre cristalline.

L'isodulcite, ainsi déshydratée par l'un ou l'autre procédé, paraît être un mélange d'isodulcite β et d'isodulcite γ plus dextrogyre. Elle a comme pouvoir rotatoire immédiat $\alpha_p = +12°$. En moins d'une heure, ce pouvoir s'abaisse et se fixe à $\alpha_p = +10°,1$.

A l'air ordinaire, cette isodulcite reprend peu à peu de l'eau et reforme de l'isodulcite ordinaire (1^{re},28 d'isodulcite anhydre étalée sur un verre de montre a augmenté de poids, en huit jours, de 0^{re},096, soit de 9,33 0/0. Son pouvoir rotatoire, après cinq minutes, était $\alpha_p = +1°,6$.

L'isodulcite anhydre se ramollit à 105° et fond nettement à 108°. Cette détermination s'accorde avec celle, peu connue, de Hlasivetz

(1) *Loc. cit.*

et Pfaundler (1) qui ont dit, mais sans donner aucun détail sur la manière dont ils l'avaient obtenue, que l'isodulcité déshydratée fond entre 105 et 110°.

Isodulcité β . — Pour obtenir l'isodulcité β cristallisée, on dissout 1 partie d'isodulcité ordinaire ou α dans 0,5 partie d'eau bouillante et, dans la solution encore tiède, on verse 5 parties d'alcool absolu, puis 9 parties d'éther. Après quelques instants d'agitation, il se forme un précipité cristallin constitué par de l'isodulcité α qui s'est reformée dans l'alcool; on le rejette. Une nouvelle addition d'autant d'éther précipite l'isodulcité β . On l'essore rapidement et on la dessèche sur l'acide sulfurique.

Il est à remarquer qu'il s'agit ici d'un fractionnement et que, par conséquent, si on agitait trop longtemps avant de séparer le premier précipité, celui-ci s'enrichirait d'isodulcité β au détriment du second. Dans une opération portant sur 8 grammes d'isodulcité, le premier précipité ($\alpha_D = -6^\circ,5$) pesait 1^{er},40 et le second ($\alpha_D = +10^\circ,29$), 3^{er},40. Une autre fois, en prolongeant l'agitation, le premier précipité pesait 2^{er},30 avec $\alpha_D = -2^\circ,7$, et le second 2^{er},90 avec $\alpha_D = +12^\circ,7$. Enfin, en ne fractionnant pas, j'ai obtenu 5^{er},90 de produit avec $\alpha_D = +5^\circ,1$.

L'isodulcité α forme donc chaque fois le tiers du sucre précipité.

Une heure après la dissolution dans l'eau des précipités dextrogyres, le pouvoir rotatoire était tombé à $\alpha_D = +9^\circ,6$.

Cette rotation du début, supérieure à celle de la fin, indique nettement que l'isodulcité β est accompagnée d'une modification plus dextrogyre qui s'est formée en même temps qu'elle sous l'action de l'alcool éthéré.

L'isodulcité β cristallise en fines aiguilles prismatiques avec une demi-molécule d'eau. Or, elle ne peut pas plus compléter cette demi-molécule d'eau que la perdre sans se transformer, dans le premier cas, en isodulcité α et, dans le second cas, en isodulcité γ .

Exposée à l'air humide, j'ai vu l'isodulcité β fixer 4,5 0/0 d'eau en trois jours (0^{er},045 pour 1^{er},01 de sucre). Au lieu de $\alpha_D = +12^\circ,7$, elle avait maintenant comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = -6^\circ,6$.

Isodulcité γ . — Si, au sortir de l'exsiccateur, on porte l'isodulcité β pendant plusieurs heures à l'étuve à 90°, elle perd de 6 à 6,2 0/0 de son poids et devient anhydre. Or, le calcul exige pour une demi-molécule d'eau 5,2 0/0.

En se déshydratant, l'isodulcité β se change en isodulcité γ . Celle-ci a comme pouvoir rotatoire immédiat $\alpha_D = +22^\circ,8$. En une

(1) Lieb. Ann. Ch., t. 127, p. 362; 1863.

heure et demie, à la température ordinaire, celui-ci diminue peu à peu et se fixe à $\alpha_D = +10,1$. Comme pour les autres glucoses, une addition de 1/100^e de potasse, produit immédiatement cette transformation en sucre β . A l'air humide, l'isodulcite γ fixe de l'eau, devient pâteuse, puis recristallise à l'état d'isodulcite α .

(A suivre.)

N° 27. — Sur les iodures cristallisés de strontium et de calcium; par M. TASSILLY.

Croft a décrit un iodure de strontium cristallisé en tables hexagonales dont il exprime la composition par la formule $\text{SrI}^{12}\text{6H}^{12}\text{O}$ ce qui correspond aux chiffres suivants :

Iode.....	56.50
Strontium.....	19.46
Eau (par diff.).....	24.04
	100.00

J'ai, à plusieurs reprises, fait cristalliser de l'iodure de strontium et les cristaux qui se déposent vers 60° m'ont paru répondre à la formule $\text{SrI}^{12}\text{7H}^{12}\text{O}$.

	Trouvé.	Calculé.
Iode.....	54.26	54.33
Strontium.....	18.83	18.75
Eau (par diff.).....	26.91	26.92
	100.00	100.00

Cette composition établirait un rapprochement entre l'iodure de strontium et l'iodure de baryum, lequel donne un hydrate à 7 molécules d'eau.

Les cristaux, essorés à la trompe en évitant l'action de l'acide carbonique de l'air puis séchés à la presse sur du papier, donnent avec l'eau une solution limpide incolore et neutre au papier de tournesol.

Les essais tentés dans le but de faire perdre à ce corps une molécule d'eau pour obtenir l'hydrate $\text{SrI}^{12}\text{6H}^{12}\text{O}$ ne m'ont pas donné de résultat.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau du corps $\text{SrI}^{12}\text{7H}^{12}\text{O}$ et trouvé vers 15°

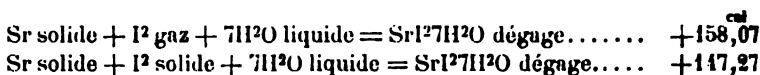
$$-4^{\text{cal}}, 48, \quad -4^{\text{cal}}, 46, \quad -4^{\text{cal}}, 47.$$

soit en moyenne :

$$\text{SrI}^{12}\text{7H}^{12}\text{O} \text{ solide} + n\text{H}^{12}\text{O} = \text{SrI}^{12} \text{ dissous} \dots \dots \dots - 4,47^{\text{cal}}$$

Dans une note précédente j'ai donné la chaleur de dissolution dans l'eau vers 12° de SrI^2 soit $20^{\text{cal}},5$ et j'en ai déduit la chaleur de formation de SrI^2 solide à partir des éléments, soit $123^{\text{cal}},1$ (I^2 gaz) et $112^{\text{cal}},3$ (I^2 solide).

Ces diverses données permettent de calculer la chaleur de formation de $\text{SrI}^2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



J'ai également fait cristalliser par évaporation lente, à la température ordinaire, d'une solution concentrée, de l'iodure de calcium.

Ce corps se présente sous forme de longues aiguilles extrêmement hygroscopiques.

Les cristaux, essorés à la trompe dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, ont donné à l'analyse :

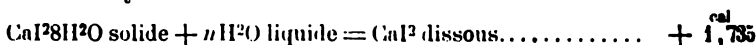
	Trouvé.	Calculé.
Iode.....	57.96	57.99
Calcium	9.5	9.2
Eau (par diff.).....	32.54	32.81
	100.00	100.00

Ce qui correspond à la formule $\text{CaI}^2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

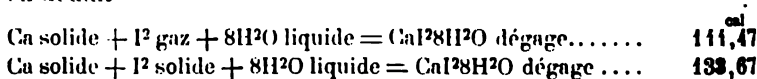
J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce corps dans l'eau et j'ai trouvé vers 20°

$$+ 1^{\text{cal}}, 72, \qquad + 1^{\text{cal}}, 75.$$

soit en moyenne



Connaissant d'après Thomsen la chaleur de dissolution dans l'eau de CaI^2 solide ($27^{\text{cal}},6$) et la chaleur de formation du même corps à l'état solide à partir des éléments soit $118^{\text{cal}},6$ (I^2 gaz) on en déduit



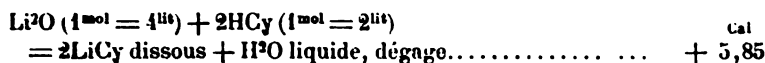
N° 28. — Recherches sur les cyanures de lithium, de magnésium, de cuivre; par M. Raoul VARET.

La thermochimie des cyanures métalliques présente quelques lacunes : c'est ainsi qu'on ne possède aucune donnée thermique concernant les combinaisons du cyanogène avec le lithium, le

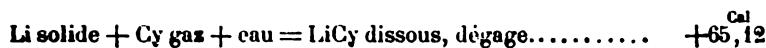
magnésium et le cuivre. Aussi ayant eu besoin de connaître certaines de ces données, j'ai institué, en vue de les déterminer, les expériences qui font l'objet de ce mémoire.

I. *Cyanure de lithium*. — J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de la lithine par l'acide cyanhydrique étendu.

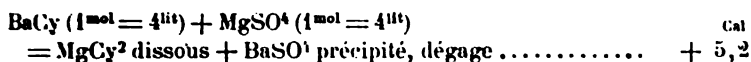
J'ai observé, vers 10°, que :



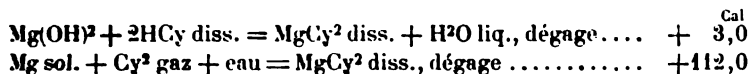
Sachant que la formation, à partir des éléments pris dans leur état actuel de Li^2O diss., dégage $+167^{\text{cal}},2$, et que celle de 2HCy diss. met en liberté $+26^{\text{cal}},2$, on en conclut que :



II. *Cyanure de magnésium*. — Pour déterminer la chaleur de formation du cyanure de magnésium dans l'état dissous, j'ai fait agir dans le calorimètre une solution de cyanure de baryum sur une dissolution de sulfate de magnésie; j'ai trouvé, vers 17°, que :



Sachant que la formation, à partir des éléments de BaCy^2 diss., dégage $(x - 8^{\text{cal}},4)$, celle de MgSO^4 diss. $+321^{\text{cal}},0$ et de celle de BaSO^4 précip. $+(x + 205^{\text{cal}},8)$, on en conclut que :

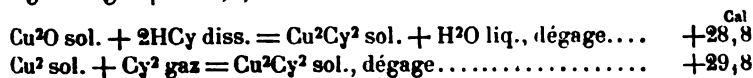


III. *Cyanure cuivreux*. — J'ai montré (*C. R.*, t. 110, p. 147) que l'iodure cuivreux en excès, agité avec une solution de cyanure de mercure, fait la double décomposition avec ce sel; il y a formation d'iodure mercurique et de cyanure cuivreux. C'est cette réaction (j'ai constaté qu'elle est complète) que j'ai réalisée dans le calorimètre pour mesurer la chaleur de formation du cyanure cuivreux.

J'ai trouvé, vers 10°, que :



Sachant que dans les conditions de l'expérience la formation de HgCy^2 diss. dégage $+9^{\text{cal}},7$, celle de Cu^2I^2 , $+32^{\text{cal}},54$ et celle de HgI^2 rouge $+25^{\text{cal}},2$, on tire de là :



Conclusions. — Nous avons donc en résumé :

Li solide + Cy gaz + eau = LiCy dissous, dégage.....	65,12 ^{cal}
Mg solide + Cy ² gaz + eau = MgCy ² dissous, dégage.....	112,0
Cu ² solide + Cy ² gaz = Cu ² Cy ² précipité, dégage.....	20,8

Les résultats obtenus pour le cyanure cuivreux présentent un intérêt particulier et permettent d'expliquer bien des propriétés curieuses de ce sel. Nous avons trouvé que la formation de ce composé, calculée à partir de l'oxyde cuivreux Cu²O et de l'acide cyanhydrique diss., dégageait + 28^{cal},8. La formation du chlorure cuivreux, calculée de la même façon, dégage, d'après M. Berthelot, + 17^{cal},2.

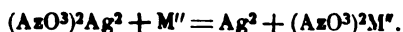
On voit que vis-à-vis de l'oxyde cuivreux, l'acide cyanhydrique déplacera l'acide chlorhydrique avec mise en liberté de 13^{cal},8. Cette conclusion est conforme à l'expérience; chacun sait, en effet, que le cyanure cuivreux se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et que l'addition d'eau ou de potasse le précipite inaltéré de cette solution. De même l'acide cyanhydrique déplace l'acide bromhydrique vis-à-vis de l'oxyde cuivreux avec mise en liberté de + 10^{cal},8 et, au contraire, est déplacé par l'acide iodhydrique avec un dégagement de chaleur de + 3^{cal},2. Ces renversements d'affinité sont à rapprocher de ceux observés par M. Berthelot pour les mêmes acides opposés vis-à-vis de l'oxyde mercurique et aussi de ceux que j'ai constatés pour les principaux acides opposés les uns aux autres vis-à-vis de l'oxyde mercurieux.

Mais tandis qu'il y a parallélisme pour les deux oxydes de mercure, au contraire l'oxyde cuivrique se distingue de l'oxyde cuivreux en ce sens que les quantités de chaleur mises en liberté par la neutralisation de cet oxyde par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique sont très voisines.

N° 29. — Nouvelles recherches sur les précipitations métalliques; par M. J. B. SENDERENS.

Le déplacement réciproque des métaux dans les dissolutions salines est connu depuis fort longtemps, et c'est à tort que beaucoup de traités de chimie en attribuent la découverte à Richter, chimiste de Berlin, à la fin du siècle dernier. Richter s'est simplement préoccupé de déterminer les quantités pondérables des divers métaux qui se remplacent dans une même dissolution saline, et ses recherches, publiées de 1796 à 1798, l'amènèrent à conclure que les poids de ces métaux sont entre eux dans le même rapport que

ceux qui s'unissent à un même poids d'oxygène ; la neutralité du sel n'est pas altérée, et il ne se dégage aucun gaz. Telle est la loi de Richter que l'on exprime encore en disant que les métaux se précipitent de leurs dissolutions salines, atome pour atome de même valence. Avec l'azotate d'argent, par exemple, et un métal bivalent M'' , on aurait, d'après cette loi :



Quelques années avant Richter, Bergman, qui s'occupait du même sujet, était arrivé à des conclusions très différentes que Lavoisier communiqua à l'Académie des sciences en 1783. Si l'on compare, en effet, les résultats obtenus par le chimiste suédois à ceux qui dérivent de la loi de Richter, on trouve que, pour précipiter Ag^2 , soit 216 grammes d'argent de la solution de son azotate neutre, il faut employer les quantités suivantes de métaux précipitants :

	D'après la loi de Richter.	D'après Bergman.
Plomb.. .. .	207 ^{sr}	505 ^{sr}
Cuivre.....	63	67
Zinc.....	65	118
Étain.....	118	190
Nickel.....	59	138

Amené par ces divergences à reprendre l'étude des précipitations métalliques, j'ai publié à ce sujet quelques observations qui tendent à établir que si les faits énoncés par Bergman ne sont pas suffisamment exacts, par contre les idées de Richter sont beaucoup trop absolues (*C. R.*, t. 104, p. 504). La continuation de ces recherches m'a permis de grouper des faits plus nombreux et, par suite, d'arriver aux conclusions plus précises qui font l'objet de cette communication.

Les solutions que j'ai choisies pour en précipiter le métal sont les solutions des sels d'argent, de cuivre et de plomb. Ces sels, de même que les métaux qui ont servi à les précipiter, étaient chimiquement purs.

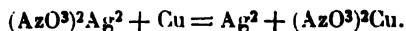
J'ai opéré avec les solutions des sels *neutres* et toujours à la température ordinaire qui, dans mon laboratoire, se trouve comprise entre 10 et 16°.

Les solutions remplissaient les tubes et les flacons, et ceux-ci étaient fermés à la lampe ou bouchés à l'émeri pour éviter le contact de l'air.

Cette étude se divisera en deux parties : la première sera consacrée aux *azotates* ; la seconde, aux autres genres de sels.

I. — Cuivre.

Cuivre et azotate d'argent. — D'après Gay-Lussac (*Ann. de Chimie*, 3^e série, t. 78, p. 91), la précipitation de l'azotate neutre d'argent par le cuivre ne répond pas exactement à l'équation



Il y a toujours un léger excès de cuivre.

J'ai opéré tout d'abord avec une solution qui renfermait 1 molécule de nitrate d'argent ($\text{AzO}^3\text{Ag}=170$ gr.) pour 10 litres ; 100 centimètres cubes de cette solution contiennent 1^{er},08 d'argent qui exigeraient, d'après l'équation précédente, 0^{er},315 de cuivre pour être précipités. Or, après la disparition des dernières traces d'argent, c'est-à-dire au bout de vingt à vingt-quatre heures, j'ai trouvé un excès de cuivre égal à 0^{er},011. Cet excès s'élevait à 0^{er},028 pour une lame dont l'immersion avait duré sept jours.

Avec une solution quatre fois plus concentrée que la précédente, qui aurait exigé, par conséquent, pour 100 centimètres cubes, 1^{er},26 de cuivre, j'ai constaté, après quinze jours d'immersion, un excès de cuivre égal à 0^{er},031.

Pour expliquer cet excès de cuivre, Gay-Lussac avait supposé tout d'abord qu'il se formait un alliage de cuivre et d'argent ; mais, à la suite d'expériences directes, il abandonna cette opinion (*Ann. Chim. Phys.*, 1^{re} série, t. 7, p. 219).

Un fait qui avait échappé dans ces expériences, c'est la formation d'une très petite quantité d'*azotite d'ammoniaque*. Il y a donc réduction de l'acide azotique, et l'on conçoit que le cuivre qui s'oxyde dans cette réduction s'ajoute à celui qui a servi à la précipitation de l'argent. Toutefois, cette explication est insuffisante ; premièrement, parce que l'azotite d'ammoniaque n'existe dans la liqueur qu'à l'état de traces impondérables, et, en second lieu, parce que, ainsi que nous le verrons plus tard, l'excès de cuivre se retrouve, quoique un peu plus faible, dans la précipitation du sulfate et de l'acétate d'argent.

La cause principale de cet excès de cuivre me paraît due à une oxydation du métal par l'air dissous et à la formation d'un sel basique. Et, en effet, en éliminant autant que possible l'air de la dissolution, cet excès de cuivre a été ramené à des proportions insignifiantes.

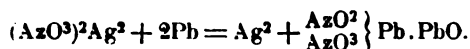
L'argent précipité se détache très facilement de la lame de cuivre, ce qui écarte toute cause d'erreur qui proviendrait du frottement de cette lame pour en séparer le dépôt.

Il résulte de ce qui précède que la quantité de cuivre exigée pour précipiter Ag^+ , soit 216 grammes d'argent, est supérieure à 63 grammes, poids atomique du cuivre. Si l'on prend les chiffres donnés plus haut pour le cas des solutions étendues, on voit que cette quantité varie de 65 grammes à $68^{\text{r}},5$, selon la durée des expériences. Bergman avait trouvé 67.

II. — Plomb.

Plomb et azotate d'argent. — Pour obtenir un dépôt qui se détache facilement du barreau de plomb immergé, il est avantageux d'opérer avec des solutions qui ne renferment guère plus d'une molécule d'azotate d'argent (170 gr. de AzO_3Ag) pour 20 litres d'eau.

La précipitation de l'argent, assez rapide au début, se poursuit ensuite très lentement et n'est terminée qu'après quatre ou cinq jours. Dans cet intervalle, la liqueur se colore en jaune par suite de la formation d'un nitrosonitrate de plomb $\text{Az}^2\text{O}^2\text{2PbO}$, ou $\text{AzO}_3 \rightarrow \text{Pb.PbO}$, et l'argent n'est complètement précipité que lorsque 2 atomes de plomb sont entrés en réaction. On a alors l'équation



Ainsi, pour précipiter Ag^+ ou 216 grammes d'argent, il faut 2Pb, soit 414 grammes de plomb. Bergman avait trouvé 505 grammes; c'est qu'après la précipitation totale de l'argent, une nouvelle quantité de plomb est perdue par la lame immergée par suite d'une réduction plus avancée du nitrosonitrate, en sorte qu'au bout d'une quinzaine de jours, la perte totale éprouvée par cette lame dépasse 3 Pb. Une faible quantité de ce plomb reste dans la liqueur; la majeure partie se mêle au dépôt à l'état de sel basique. La liqueur renferme également un peu d'ammoniaque.

Les solutions étendues, renfermant de $1/20^{\circ}$ à $1/10^{\circ}$ de molécule de nitrate d'argent par litre, ne donnent lieu à aucun dégagement de gaz. Avec une solution qui renfermait un tiers de AzO_3Ag , soit 57 grammes par litre, j'ai observé quelques bulles d'oxyde azotique que nous allons retrouver en assez grande quantité dans les expériences suivantes :

Plomb et azotate de cuivre. — Lorsqu'on opère avec des liqueurs très diluées [1 molécule de $(\text{AzO}_3)_2\text{Cu}$, soit 187 gr. dans 60 litres d'eau], le dépôt se sépare assez facilement du barreau de plomb et, après une quinzaine de jours, on trouve que, pour 1 atome de

cuivre disparu de la liqueur, le barreau a perdu près de 3 atomes de plomb. La solution d'azotate de cuivre, bleue au début, passe au vert et puis au jaune par suite de la formation d'un nitrosonitrate de plomb $\text{AzO}_3 \text{AzO}_2 > \text{Pb.PbO}$. Cette coloration jaune disparaît en même temps que l'acide azoteux qui est remplacé par l'ammoniaque, en sorte que, finalement, la liqueur renferme de l'azotate de plomb, de l'azotate d'ammoniaque et simplement des traces d'azotite.

Dans le dépôt, indépendamment du cuivre précipité, on trouve de l'azotate basique de plomb et une matière verte qui est un azotate basique de cuivre.

Les solutions étendues, comme la précédente, ne donnent pas de gaz ; il s'en dégage, au contraire, avec des liqueurs moins diluées. C'est ainsi qu'une solution renfermant 1 molécule de nitrate de cuivre (187 gr.) pour 4 litres d'eau en a fourni une assez grande quantité. L'analyse lui donne la composition suivante pour 100 volumes :

Oxyde azotique.....	83.5
Oxyde azoteux	6.5
Azote.....	10

Nous avons indiqué, M. Sabatier et moi, un procédé qui permet de doser avec une grande précision les gaz qui entrent dans un semblable mélange (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 790).

III. — *Étain.*

Étain et azotate d'argent. — Après la précipitation totale de l'argent, qui n'exige guère plus de vingt-quatre heures, on trouve que la quantité d'étain perdue par le barreau immergé est déjà supérieure à Sn, soit 118 grammes, poids atomique de l'étain correspondant à Ag². Ce barreau éprouve encore une perte de poids et toute réaction chimique ne paraît cesser qu'au bout d'une dizaine de jours, lorsque l'étain perdu par le barreau est sensiblement égal à $\frac{3}{2}\text{Sn}$, c'est-à-dire à 177 grammes, nombre voisin de 190, trouvé par Bergman.

Dès les premiers instants de la précipitation, la liqueur se trouble et est envahie progressivement par une matière colloïdale brun jaunâtre, qui en rend la filtration assez difficile. La liqueur filtrée est acide et ne renferme que des traces d'étain, si du moins l'expérience est suffisamment prolongée. L'acide azoteux fait aussi défaut, mais l'ammoniaque s'y trouve en forte proportion à l'état d'azotate.

Le dépôt, d'aspect gris métallique, renferme l'étain précipitant, sous la forme d'oxyde stanneux brun qui, lorsqu'on le chauffe, brûle comme de l'amadou; il s'y trouve également une certaine quantité d'oxyde stannique. Peut-être ce mélange d'oxydes n'est-il autre chose que le stannate stanneux Sn^2O^3 de Fuchs, dont les caractères décrits par Berzélius s'appliquent à la matière colloïdale que le liquide tenait en suspension.

Ainsi, en même temps qu'il précipite l'argent, l'étain réduit l'acide azotique qui lui cède son oxygène en se transformant en ammoniacque.

Les solutions étendues de nitrate d'argent ne donnent pas de gaz; les solutions concentrées, renfermant par litre $\frac{1}{2}\text{AzO}^3\text{Ag}$ (85 gr.), fournissent quelques bulles d'un gaz inodore, en trop petite quantité pour être analysées.

Étain et azotate de cuivre. — Ici encore, en même temps qu'il déplace le cuivre, l'étain décompose l'acide azotique en donnant un hydrate stannique blanc qui se précipite et de l'ammoniacque qui reste dans la liqueur avec des traces d'azotite. Cet hydrate stannique se dépose en partie sur le barreau d'étain qu'il isole ainsi de la solution cuprique, et la précipitation se trouve, par le fait même, arrêtée. De là vient qu'après deux mois, avec les solutions étendues comme avec les solutions concentrées, il restait encore dans les liqueurs près de la moitié du cuivre qu'elles renfermaient au début. Il n'y a pas de dégagement de gaz.

L'azotate de plomb étendu ou concentré n'est pas attaqué par l'étain.

IV. — Cadmium.

Cadmium et azotate d'argent. — Le cadmium précipite facilement l'argent, mais l'adhérence d'une partie du dépôt au barreau immergé ne permet pas d'évaluer avec précision le poids de cadmium qui se substitue à l'argent précipité. Il est certain toutefois que ce poids est supérieur à son poids atomique, car la liqueur renferme de l'azotite d'ammoniacque en assez grande quantité. Il ne se produit pas de gaz.

Cadmium et azotate de cuivre. — Avec les solutions diluées $[(\text{AzO}^3)_2\text{Cu}]$, soit 187 gr. dans 40 litres d'eau, la précipitation est assez facile; elle est très lente avec les liqueurs concentrées. C'est ainsi qu'une solution dix fois plus concentrée que la précédente retenait encore la moitié de son cuivre un mois après l'introduction du cadmium. Le précipité, dont une partie adhère au barreau immergé, renferme un azotate basique de cuivre vert

foncé ; la liqueur contient en notable proportion de l'azotite d'ammoniaque. Avec les solutions concentrées, il se produit un faible dégagement d'oxyde azotique.

Cadmium et azotate de plomb. — Le plomb, qui se précipite tout d'abord, réagit sur l'azotate de plomb non décomposé pour donner un nitrosonitrate qui colore la liqueur en jaune (*Bull. Soc. chim.*, 20 mai et 20 décembre 1894). Ce nitrosonitrate laisse ensuite déposer sur le barreau immergé un azotate basique qui arrête son action, de telle sorte qu'après un mois la majeure partie du plomb restait encore dans la liqueur. L'ammoniaque s'y trouve en petite quantité ; il n'y a pas de dégagement de gaz.

V. — Nickel.

Le nickel n'a pas d'action sur les solutions neutres d'azotate d'argent, même lorsqu'on porte la température dans le voisinage de 100°. L'acidité, au contraire, favorise la précipitation et c'est peut-être avec des solutions acides que Bergman a déterminé le poids de nickel qui remplace l'argent et qui, pour Ag^2 , dépasserait 2Ni .

Le nickel n'agit pas davantage sur les azotates neutres de cuivre et de plomb.

VI. — Cobalt.

Cobalt et azotate d'argent. — Le cobalt donne lieu aux mêmes observations que le cuivre, c'est-à-dire que la quantité de cobalt qui entre en réaction est légèrement supérieure à celle qui est indiquée par la loi de Richter. Au lieu de $0^{\text{sr}},107$ de cobalt exigés d'après cette loi par la solution d'argent employée, j'ai trouvé $0^{\text{sr}},117$. La liqueur renferme un peu plus d'azotite d'ammoniaque que dans le cas du cuivre ; il n'y a pas dégagement de gaz.

Cobalt et azotate de cuivre. — D'après Thenard, Dumas et plusieurs autres chimistes, l'azotate d'argent seul serait précipité par le cobalt. J'ai constaté qu'avec l'azotate de cuivre la précipitation est pour le moins aussi facile. On voit la coloration bleue du sel cuprique disparaître peu à peu et faire place à la coloration rouge de l'azotate de cobalt. Le dépôt s'incruste sur la lame : dans la liqueur, on trouve des traces d'azotite d'ammoniaque. Avec les liqueurs concentrées [$\frac{1}{2}(\text{AzO}^3)^2\text{Cu} = 93^{\text{sr}},5$ par litre], il se produit un faible dégagement d'oxyde azotique.

Cobalt et azotate de plomb. — La lame de cobalt se recouvre d'un enduit noir de plomb qui se transforme peu à peu en petites aiguilles du sel basique $(\text{AzO}^4\text{HPb})^4 + \text{H}^2\text{O}$, que nous avons signalé,

M. Sabatier et moi, dans d'autres expériences. La liqueur prend une teinte à peine rosée qu'elle garde dans la suite, ce qui indique que l'attaque est arrêtée presque à son début.

VII. — Zinc.

Zinc et azotate d'argent. — Avec les solutions étendues, comme avec les solutions concentrées, la précipitation de l'argent est accompagnée d'un dégagement gazeux qui continue après la précipitation. La composition de ce gaz varie durant l'expérience, comme l'indiquent les deux analyses suivantes, rapportées à 100 volumes pour deux éprouvettes successives :

	1 ^{re} éprouvette.	2 ^e éprouvette.
Oxyde azoteux.....	15.2	8.6
Azote.....	84.8	86.1
Hydrogène.....	0.0	5.3

Le zinc réduit donc l'acide azotique, mais cette réduction est plus lente que la précipitation de l'argent, ce qui fait qu'au début de l'expérience, la liqueur renferme de l'azotate de zinc. Celui-ci disparaît peu à peu et, après quelques jours, la liqueur n'en contient plus que des traces. Elle est alors franchement alcaline et très riche en ammoniaque. Tout le zinc se trouve donc dans le dépôt.

Ce dépôt se détache facilement de la lame immergée. Chauffé dans un tube, il émet de la vapeur d'eau et à peine des traces de vapeurs rutilantes, ce qui indique que le zinc est presque en totalité à l'état d'hydrate $\text{Zn}(\text{OH})^2$. Après deux mois, pour 1 Ag^2 contenu dans la liqueur, il s'était formé près de 4 $\text{Zn}(\text{OH})^2$.

Zinc et azotate de cuivre. — Avec des solutions très étendues (1 molécule de $(\text{AzO}^2)\text{Cu}$ dans 60 litres d'eau), on n'observe pas de dégagement de gaz. Le cuivre se précipite en entier sur le barreau de zinc dont il est impossible de le détacher ; en même temps, le barreau se transforme en un hydrate de zinc blanc qui prend la place du métal. Au fond du flacon et sur le barreau se déposent des particules vertes qui sont constituées par un azotate basique de cuivre. Vauquelin qui avait observé le dépôt de ces particules vertes, les avait prises pour un oxyde cuivrique (*Ann. Chim.*, t. 28, p. 40). Cela est inexact, car il suffit de chauffer ces particules vertes pour voir se dégager, avec de la vapeur d'eau, de très grandes quantités de vapeurs rutilantes, et la masse se transforme en oxyde cuivrique noir.

Après un mois la liqueur renfermait encore une certaine quantité

d'azotate neutre de zinc ; elle contenait également de l'azotate d'ammoniaque et des traces d'azotite.

Avec des solutions moins diluées que la précédente (1 mol., soit 187 gr. de $(\text{AzO}^3)_2\text{Cu}$ dans 4 litres d'eau), en même temps que l'ammoniaque il se forme une assez forte proportion d'azotite. Mais ce qui caractérise ces liqueurs concentrées, c'est un dégagement de gaz dont la composition varie avec la durée des expériences, comme l'indiquent les analyses de trois éprouvettes successives, rapportées à 100 volumes.

	1 ^{re} éprouvette.	2 ^e éprouvette.	3 ^e éprouvette.
Oxyde azotique.....	69.0	38.6	26.3
Oxyde azoteux.....	20.8	26.8	33.3
Azote.....	10.2	34.6	40.4

Zinc et azotate de plomb. — La précipitation du plomb se fait d'une façon identique dans les solutions étendues et dans les solutions concentrées. Dans les deux cas, il y a décomposition de l'azotate et précipitation du zinc à l'état d'hydrate, en sorte que si dans le commencement la liqueur renferme de l'azotate de zinc, elle n'en contient que des traces après un temps plus ou moins long. Cette liqueur ne renferme alors que de l'azotite d'ammoniaque avec un peu d'ammoniaque libre qui la rend franchement alcaline.

A proprement parler, il n'y a pas de dégagement de gaz ; ce n'est en effet qu'une dizaine de jours après le commencement de l'expérience, et lorsque tout le plomb était depuis longtemps précipité, que j'ai aperçu quelques bulles de gaz, du reste en trop petite quantité pour être analysées.

Ainsi l'action du zinc sur les divers azotates est très compliquée et ne répond même pas de loin à la formule de Richter, bien qu'elle soit un des exemples classiques que l'on donne de sa loi.

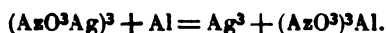
VIII. — *Aluminium.*

Aluminium et azotate d'argent. — D'après Cossa, l'aluminium mis en contact avec une solution neutre d'azotate d'argent, en sépare après six heures l'argent [*Nuovo Cimento* (3), t. 3, p. 75, et *Bull. Soc. chim.*, t. 14, p. 199]. En réalité, la rapidité du phénomène dépend de l'état de concentration des solutions de nitrate d'argent. Avec des solutions très étendues (1 mol. de AzO^3Ag , soit 170 gr. dans 60 litres d'eau), et surtout avec du métal laminé, la précipitation ne commence qu'après un certain temps, et elle est ensuite excessivement lente. De là vient sans doute que certains auteurs ont nié l'action de l'aluminium sur l'azotate neutre d'argent

(Schützenberger, *Chim. gén.*, t. 1, p. 652). Avec des solutions six fois moins diluées que la précédente, l'attaque se manifeste assez promptement; elle est instantanée dans des solutions qui renferment $1/2\text{AzO}^3\text{Ag}$ par litre, mais la précipitation met toujours un temps assez long avant d'être complète.

Avec la solution très étendue dont il a été parlé plus haut, je n'ai pas observé de dégagement de gaz. Avec la solution six fois moins diluée et à plus forte raison avec les solutions plus concentrées, il se dégage de l'oxyde azotique. Dans tous les cas, la liqueur contient une proportion notable d'azotite d'ammoniaque et n'a pas de réaction acide.

On peut conclure de ces premières indications que la réaction est plus compliquée que ne l'indique la loi de Richter, d'après laquelle on devrait avoir :



De plus, dans mes diverses expériences, j'ai trouvé pour l'aluminium précipitant une valeur notablement supérieure à celle qui découle de cette équation, car elle est très voisine de Al^3 lorsque l'expérience est suffisamment prolongée. Cet excès d'alumine est tout entier dans la dissolution, le dépôt ne renfermant que de l'argent.

Aluminium et azotate de cuivre. — Suivant Cossa, l'azotate neutre de cuivre en solution est réduit après deux jours par l'aluminium. Cela doit s'entendre probablement du commencement de la réaction qui est très lente à paraître, car dans mes expériences, soit avec les liqueurs concentrées, soit avec les liqueurs étendues, un *barreau* d'aluminium a mis plus d'un mois pour précipiter tout le cuivre. Avec une *lame* d'aluminium, la précipitation est encore beaucoup plus longue.

La liqueur, après la précipitation du cuivre, était franchement acide et renfermait, outre l'azotate d'aluminium, une assez grande quantité d'azotite d'ammoniaque. L'alumine qui se trouvait dans la liqueur dépassait d'un tiers environ celle qu'indique l'équation de Richter. Le dépôt était uniquement constitué par des cristaux dendritiques de cuivre qui adhéraient fortement au barreau d'aluminium.

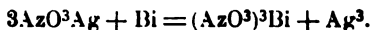
Avec des solutions renfermant $1/2(\text{AzO}^3)^3\text{Cu}$, soit 93^{gr},5 par litre, il y a un dégagement assez abondant d'oxyde azotique; il est faible avec les liqueurs plus étendues.

Aluminium et azotate de plomb. — Le plomb paraît sans action sur les solutions étendues. Avec les liqueurs concentrées, la pré-

cipitation est très limitée, parce que le plomb qui se dépose tout d'abord en très petites particules cristallines, réagit sur l'azotate de plomb pour donner un nitrosonitrate qui colore la liqueur en jaune. L'aluminium se recouvre ensuite d'un azotate basique de plomb qui arrête son action.

IX. — Bismuth.

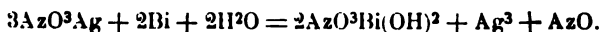
Bismuth et azotate d'argent. — Avec les solutions renfermant 1 molécule d'azotate d'argent ($\text{AzO}^3\text{Ag} = 170 \text{ gr.}$) pour 20 litres d'eau, il n'y a pas de dégagement de gaz ; la précipitation de l'argent se fait assez vite, et lorsqu'elle est terminée, on constate que la perte de poids éprouvée par le barreau de bismuth correspond à l'équation de Richter :



Comme on devait s'y attendre, à la place de cet azotate on aura, par suite de l'action de l'eau, un azotate basique insoluble, de la forme $\text{AzO}^3\text{Bi}(\text{OH})^2$; et en effet, la véritable réaction se traduit par l'équation :



Avec les solutions concentrées, renfermant par litre $1/2\text{AzO}^3\text{Ag}$, soit 85 grammes, il y a un dégagement assez abondant d'oxyde azotique. La liqueur renferme peu de bismuth et des traces d'azotite d'ammoniaque, comme du reste les liqueurs étendues. Le dépôt contient donc à peu près tout le bismuth précipitant, et celui-ci est sensiblement dans la proportion de 2Bi pour $3\text{AzO}^3\text{Ag}$, ce qui conduit à l'équation :



Le bismuth paraît sans action sur les solutions étendues ou concentrées d'azotate de cuivre et d'azotate de plomb.

X. — Antimoine.

Antimoine et azotate d'argent. — L'action de l'antimoine sur les solutions de nitrate d'argent varie avec leur concentration. Avec des solutions étendues ($\text{AzO}^3\text{Ag} = 170 \text{ gr.}$ dans 20 litres d'eau), il n'y a pas de dégagement gazeux, et il est rare que l'action soit complète en raison d'un dépôt très adhérent qui se forme sur l'antimoine et dont nous verrons plus loin la composition.

Avec des solutions cinq fois moins diluées ($1/4\text{AzO}^3\text{Ag}$ par litre), il se dégage de l'oxyde azotique et l'argent est le plus souvent complètement précipité. Il se dépose sous la forme de lamelles très brillantes, et si les liqueurs sont plus concentrées ($1/2\text{AzO}^3\text{Ag}$ par litre), on voit le flacon se remplir d'un amas de fils d'argent très fins et dont la longueur atteint plusieurs centimètres. L'antimoine est de tous les métaux celui qui donne avec le nitrate d'argent la plus belle précipitation.

La liqueur ne contient pas d'antimoine, mais seulement de l'acide azotique libre et une très petite quantité d'azotite d'ammoniaque.

Quant au dépôt, une partie se détache du barreau d'antimoine, c'est le précipité d'argent; une autre partie adhère à ce barreau et m'a paru constituée par l'azotate basique de Pélégot

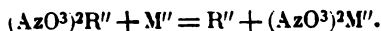


C'est une poudre grisâtre qui, lorsqu'on la chauffe, brûle comme de l'amadou, en dégageant des vapeurs blanches et des vapeurs rutilantes et il reste une poudre jaune, mélange de Sb^2O^4 et de Sb^2O^3 .

L'antimoine introduit dans une solution d'azotate de cuivre se recouvre à peine d'un léger enduit de cuivre métallique; il est sans action sur l'azotate de plomb.

Conclusions.

Il résulte des faits exposés dans cette première partie de mes recherches qu'en ce qui concerne les azotates, la loi de Richter ne se vérifie rigoureusement pour aucun métal; on n'arrive jamais à une confirmation absolue de l'équation :



Le métal précipitant est toujours en excès.

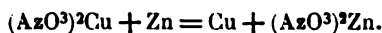
Cet excès est très petit pour le cuivre et le cobalt. Dans les autres cas, l'équation posée plus haut n'est même pas une formule approchée, et les écarts sont parfois considérables. Cela tient à ce que durant la précipitation du métal et même après, l'acide azotique éprouve une décomposition plus ou moins avancée, selon la nature du métal précipitant et la durée des expériences. De là vient que le métal précipitant, au lieu de se substituer simplement au métal précipité, s'oxyde aux dépens de l'acide azotique décomposé. Tantôt l'oxyde ainsi formé reste dissous dans la liqueur (aluminium); tantôt il se dépose à l'état d'hydrate (zinc et étain);

tantôt enfin il se précipite à l'état d'azotate basique (plomb, bismuth, antimoine). Parfois, l'azotate de la solution primitive se trouve modifié et de neutre il devient basique; c'est le cas du zinc, du cadmium et du plomb vis-à-vis de l'azotate de cuivre, du cadmium, du cobalt et de l'aluminium vis-à-vis de l'azotate de plomb.

Dans ces diverses précipitations il se forme le plus souvent un azotite et toujours de l'ammoniaque que l'on retrouve soit à l'état de traces (cuivre, cobalt, bismuth, antimoine), soit en quantité notable (plomb, cadmium, aluminium), ou même en très grande quantité (étain, zinc).

Enfin, lorsque les azotates sont en solution concentrée, il y a généralement dégagement de gaz (plomb, zinc, aluminium, antimoine, bismuth, avec l'azotate d'argent; plomb, zinc, cadmium, cobalt, aluminium, avec l'azotate de cuivre). Ce gaz est constitué en majeure partie sinon en totalité, du moins au début, par de l'oxyde azotique. Le zinc avec les solutions étendues de nitrate d'argent, de même qu'avec les solutions concentrées, donne un mélange d'oxyde azoteux et d'azote.

On pourrait objecter à ces conclusions que dans les précipitations des azotates métalliques, la réduction de l'acide azotique est une action secondaire qui n'intervient que pour apporter une perturbation au phénomène principal sans en modifier pour cela le mécanisme qui reste conforme à la loi de Richter. Si l'on prend comme exemple le zinc et l'azotate de cuivre, on aura tout d'abord d'après cette loi :



puis l'azotate de zinc, à mesure qu'il se forme, se trouve décomposé par la lame de zinc en donnant de l'hydrate de zinc et les produits de réduction de l'acide azotique.

Pour justifier cette interprétation, il faudrait que le zinc pris séparément décomposât les solutions de son azotate. D'après Bertel, cette décomposition a lieu et il se formerait le sel basique $(\text{AzO}^3)^2\text{Zn} \cdot 5\text{ZnO} + 4\text{H}^2\text{O}$, mais c'est en faisant intervenir l'action de la chaleur, car à la température ordinaire, avec du zinc pur, je n'ai obtenu après deux mois ni attaque du métal ni dégagement de gaz. Il faut donc en conclure que les phénomènes multiples observés dans l'attaque des azotates métalliques par le zinc sont intimement liés à la précipitation métallique et devraient entrer dans la formule qui traduirait la réaction.

Le seul cas où j'ai constaté l'action à froid d'un métal sur la solution de son azotate, c'est celui du plomb que j'ai déjà signalé

(*Bull. Soc. chim.*, 20 mai 1894). La loi de Richter ne s'en trouve pas moins en défaut, car on a de la sorte deux actions concomitantes : la précipitation du métal et la réduction de l'acide azotique, sans qu'il soit possible de décider quelle est dans ces deux actions celle qui est la principale et celle qui est secondaire. L'expérience ne nous renseigne que sur ce point, c'est que pour précipiter Ag^+ ou Cu , il faut un poids de plomb supérieur à Pb .

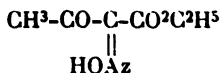
Dans cette action des métaux sur les azotates il n'a pas été question du fer, en raison de certaines particularités qui feront l'objet d'une note spéciale après laquelle j'aborderai la seconde partie de ce travail.

N° 30. — Contribution à la connaissance de la stéréoisomérisation que présente l'éther isonitrosoacétylacétique ; par M. M. IOVITCHITCH.

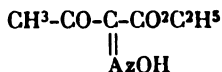
Dans le n° 16 des *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft* (1895, t. 28, p. 2683) j'ai fait connaître une stéréoisomérisation dans le sens que M. Hantzsch donne à ce mot, entre les composés que l'on obtient par l'action de 1 ou de 2 molécules de nitrite de sodium sur 1 molécule d'éther acétylacétique.

Ces deux éthers isonitrosoacétylacétiques se distinguent l'un de l'autre par l'action de la potasse.

On est conduit à attribuer, d'après mes expériences, à l'un, celui qui a été, il y a longtemps déjà, découvert par M. Victor Meyer, la formule



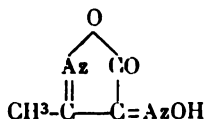
et à en faire ainsi une combinaison *anti*, tandis que l'autre, découvert par moi, serait un dérivé *syn* et aurait une constitution exprimée par la formule



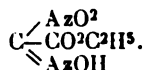
Il était intéressant de trouver, outre l'action de la potasse, d'autres réactions permettant de les différencier, d'autant plus que, vis-à-vis de beaucoup de réactifs, ils se comportent de la même manière et fournissent les mêmes produits.

C'est ainsi que les deux isomères, en présence du chlorhydrate

d'hydroxylamine, se transforment dans la même oximidométhylisoxazalone.



Avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, on obtient une seule et même isonitroso-4-méthyl-3-phényl-4-pyrazolone (1); avec l'acide azotique, la même oxime de l'éther nitroéthanoïque



Les recherches que j'ai poursuivies sur les deux isomères en question, ont fourni plusieurs arguments nouveaux pour affirmer leur existence. La combinaison *syn* commence à se décomposer entre 80 et 90° avec dégagement de traces d'acide azoteux; la combinaison *anti* ne se décompose qu'au-dessus de 100°.

Lorsqu'on traite l'éther isonitrosoacétylacétique de Victor Meyer par 1 molécule d'azotite de sodium, on obtient, outre des traces des acides acétique et oxalique, presque un poids égal à celui qu'on a employé du nouvel isomère. La deuxième molécule n'a agi qu'en changeant l'orientation du groupe AzOH.

L'acide chlorhydrique concentré dissout les deux isomères en les décomposant, avec cette différence que, pour la combinaison *syn*, le dégagement d'acide carbonique a lieu instantanément et est complet au bout d'une heure, sans que la solution change de couleur. Pour la décomposition complète du corps *anti*, il faut, au contraire, de un à deux jours; la liqueur se colore en rouge. Ces décompositions s'expliquent comme celles produites par les alcalis (2).

La manière dont se comportent les deux isomères vis-à-vis du brome est intéressante. La combinaison *anti*, traitée par 1 molécule de brome, s'attaque tumultueusement avec un vif dégagement d'acide bromhydrique et avec séparation de bromure d'ammonium. La combinaison *syn* ne s'échauffe que très peu, avec un dégagement faible d'acide bromhydrique, sans séparation de bromure d'ammonium. Quelquefois on voit se séparer des cristaux d'acide oxalique en petite quantité. Si l'on ajoute une première molécule

(1) *Berichte*, t. 28, p. 1213.

(2) *Berichte*, t. 28, p. 2686.

de brome à la combinaison *anti* peu à peu et en refroidissant avec soin, puis d'un coup une deuxième molécule de brome, il ne se produit qu'un faible échauffement. Si, au contraire, on ajoute à la combinaison *syn*, déjà traitée par une molécule de brome, une deuxième molécule de brome, il se produit, après quelques minutes, une vive réaction avec échauffement et dégagement de vapeurs de brome.

L'éther *syn* se comporte avec la deuxième molécule de brome comme l'éther *anti* avec une seule, et inversement, l'éther *anti* se comporte avec la deuxième molécule de brome comme l'éther *syn* avec la première.

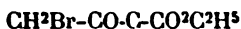
Ces faits, qui paraissent singuliers à première vue, s'expliquent d'une manière simple, par la supposition que la substitution se fait dans le traitement par une molécule de brome, pour le corps *anti*, dans le groupe méthyle, et pour le corps *syn*, dans le groupe oxime.

Inversement, la même réaction qui se produit lorsqu'on traite l'éther *syn* par la deuxième molécule de brome, semble indiquer que la substitution se fait dans le groupe méthyle, et pour la combinaison *anti*, par suite d'une réaction lente dans le groupe oxime. Les réactions chimiques de ces composés parlent en faveur de cette hypothèse.

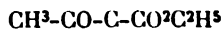
Le dérivé monobromé *anti* se dissout dans les alcalis concentrés, avec décomposition immédiate et avec une coloration foncée; il se dégage en même temps une odeur ammoniacale.

Par contre, le dérivé monobromé *syn* est insoluble et donne, après quelques heures, sans se colorer, une odeur de chloroforme.

Ces décompositions n'ont pas été étudiées d'une manière plus complète, mais elles ressortent des formules



Éther monobromo anti
isonitrosoacétylacétique.



Éther monobromo syn
isonitrosoacétylacétique.

Au bout de deux ou trois jours, la combinaison *anti* se colore, en se décomposant, et devient difficilement attaquant par les alcalis. Il est probable que de l'acide bromhydrique se sépare, le brome du méthyle enlevant l'hydrogène du groupe oxime; la disparition de cet atome d'hydrogène remplaçable par un métal, supprime naturellement la solubilité.

La combinaison *syn*, quand on l'abandonne à elle-même, est très stable. Les deux corps monobromés se comportent vis-à-vis des

alcalis, à l'opposé des corps primitifs. La non décomposition du corps *syn* par les alcalis, signalée dans une précédente communication, l'a été par erreur.

La stabilité à l'air du corps monobromé *syn* semble un peu étonnante; toutefois, on connaît déjà des corps stables, de constitution analogue, par exemple, l'hypochlorite d'acétoxime $\text{CH}_3\text{.C=AzOCl.CH}_3$, qui peut même être distillé avec une légère décomposition.

Le corps *syn*, lorsqu'on le chauffe, se décompose beaucoup plus lentement que le corps *anti*, pour lequel une légère élévation de température entraîne la décomposition totale avec un fort dégagement d'acide bromhydrique.

En raison de la présence du groupe AzOBr , le dérivé *syn* exerce une action oxydante; les sels ferreux sont, en quelques minutes, transformés en sels ferriques. L'iode est presque instantanément mis en liberté de l'acide iodhydrique. En agitant longtemps le produit avec de l'alcool, on sent nettement l'odeur d'aldéhyde.

Toutes ces réactions ne se produisent pas avec la combinaison *anti*, ce qui s'accorde avec la constitution que l'on a admise.

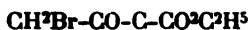
La combinaison *anti* constitue une huile épaisse, colorée en jaune foncé et inodore; la combinaison *syn* est une huile mobile, jaune clair, ayant une odeur analogue à celle des hypochlorites.

Le dérivé dibromé de l'éther isonitrosoacétylacétique *anti* est, conformément à ce que fait prévoir la formule indiquée plus bas, insoluble dans les alcalis, mais possède, contrairement au dérivé monobromé du même, les propriétés qui correspondent à la présence du groupe AzOBr .

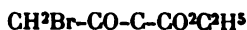
Il décompose instantanément l'acide iodhydrique avec dépôt d'iode et transforme, au bout de quelques instants, les sels ferreux en sels ferriques. Mais il est moins stable que son isomère. C'est ainsi, par exemple, qu'un léger échauffement suffit pour le décomposer avec un vif dégagement d'acide bromhydrique et une coloration rouge intense; le composé *syn*, au contraire, ne se décompose que lorsqu'on le chauffe assez longtemps, et avec un dégagement d'acide bromhydrique moins fort; il a, d'ailleurs, conservé toutes les propriétés du dérivé monobromé.

Chauffés avec les alcalis, les deux dérivés bibromés donnent une odeur de bromoforme, avec cette différence que, pour le composé *anti*, cette odeur est bientôt couverte par celle de l'ammoniaque; pour la combinaison *syn*, on ne perçoit que l'odeur douceâtre du bromoforme.

Ces propriétés correspondent bien aux constitutions exprimées par les formules :



Éther dibromo-isonitroso-
acétylacétique *anti*.



Éther dibromo-isonitroso-
acétylacétique *syn*.

Ce qui en ressort particulièrement, c'est la facile séparation d'une molécule d'acide bromhydrique du composé *anti* et la même réaction beaucoup moins facile pour le composé *syn*.

Leur insolubilité dans les alcalis y est aussi conforme.

Les deux dérivés dibromés constituent des huiles jaune clair ; celui du composé *syn* est beaucoup plus mobile que l'autre. Les deux sont stables à l'air et ont une odeur piquante analogue à celle des hypochlorites.

Malheureusement ces dérivés bromés ne peuvent pas plus que les combinaisons primitives être purifiés par distillation, ce qui fait qu'on ne peut compter sur des données analytiques exactes.

En outre, il semble se former, en même temps que les dérivés monobromés et bibromés, une petite quantité de dérivés tribromés ; c'est ce qui résulte des analyses. Celles-ci ne s'accordent qu'approximativement avec les formules.

D'ailleurs le but du présent travail n'était pas de préparer à l'état de pureté ces deux corps bromés qui sont d'une importance secondaire, mais de mettre en évidence des différences nouvelles entre les réactions des deux éthers isonitrosoacétylacétiques isomériques.

Comme l'action directe du brome sur les éthers a souvent pour résultat une décomposition de ceux-ci avec formation de bromure d'ammonium, la meilleure manière d'opérer est la suivante : On ajoute peu à peu à une solution éthérée concentrée des éthers isonitrosés, une *molécule de brome*.

Celui-ci disparaît immédiatement avec échauffement et dégagement d'acide bromhydrique pour l'éther *anti* ; il faut donc refroidir. Pour l'éther *syn*, la réaction est beaucoup plus lente et c'est seulement après dix ou douze heures que l'on remarque un faible dégagement d'acide bromhydrique.

On ajoute ensuite de l'eau et de l'éther. Après évaporation de l'éther et exposition dans le dessiccateur jusqu'à ce que le poids cr. diminue plus, on les analyse tels quels.

On a obtenu pour le dérivé *syn* I, pour le dérivé *anti* II ; calculé (C⁶H⁶BrAzO⁴) III :

	I.	II.	III.
Az.....	5.50	5.25	5.58
Br.....	33.60	{ 32.93 } 33.50	33.59

On a trouvé une proportion d'azote trop faible pour les deux corps. Mais si l'on considère que M. V. Meyer a trouvé pour son éther isonitrosoacétylacétique, comme moi pour le mien, une quantité d'azote inférieure à la théorie, on ne s'étonnera pas de cette différence pour les composés monobromés qui ne peuvent pas être purifiés. Ceux-ci renferment, d'ailleurs, probablement un mélange de dérivés bibromés en petite quantité, ce qui est visible pour le dérivé *anti*, puisqu'il arrive qu'une partie de celui-ci reste insoluble dans les alcalis.

Les dérivés bibromés s'obtiennent de même en ajoutant peu à peu deux molécules de brome aux solutions éthérées des éthers isonitrosés.

On les a analysés sans purification.

On a obtenu pour le dérivé *syn* I ; pour le dérivé *anti* II ; théorie (C⁶H⁷Br²AzO⁴) III.

	I.	II.	III.
Az.....	3.60	3.39	4.41
Br.....	51.37	50.29	50.48

Ces analyses s'accordent encore moins avec la formule que celles des dérivés monobromés.

On peut expliquer le déficit en azote par le mélange de petites quantités de dérivés tribromés formées dans la réaction, hypothèse en faveur de laquelle parle l'excès de brome trouvé pour le dérivé *syn* et la formation, pour l'action de 3 molécules de brome sur les deux éthers isonitrosés, de corps renfermant 54, 97, 55, 89 et plus encore de brome.

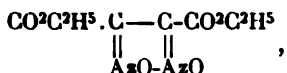
La proportion de brome pour le composé *anti* correspond à la théorie ; mais c'est sans doute un hasard qui peut être rapporté aux mêmes causes et qui est d'accord avec la proportion trop faible d'azote qui a été trouvée. Ce qui est important, c'est que les quantités obtenues de ces dérivés bromés sont sensiblement celles que donne le calcul.

Pour terminer, je voudrais ajouter quelque chose relativement à la préparation des deux éthers isonitrosoacétylacétiques.

Au lieu de mettre l'azotite de sodium en suspension dans l'éther

acétylacétique, comme cela a été indiqué dans les *Berichte* (1), il vaut mieux employer une solution aqueuse concentrée en quantité un peu moindre que théorique, et ceci afin qu'il ne puisse pas se former de l'éther isomérique. On enlève l'éther acétylacétique n'ayant pas réagi en agitant avec de l'éther de pétrole à point d'ébullition peu élevé, qui ne dissout que des traces des éthers isonitrosés.

De même pour l'isomère, on dissout l'azotite de sodium dans peu d'eau, en employant un peu plus de 2 molécules. L'éther acétylacétique nage à la surface du liquide aqueux et est ainsi mieux exposé à l'action de l'acide azoteux. On a soin de bien refroidir, sans quoi il pourrait se former une petite quantité de l'éther déhydrodioxime butanoïque :



qui souillerait l'éther isomérique.

Le nouvel isomère, quand il a été abandonné pendant quelque temps à lui-même, résiste mieux à l'action des alcalis, s'étant sans doute partiellement transformé dans la modification stable et partiellement aussi décomposé, ce que l'on peut conclure de l'odeur acétique qu'il prend; c'est pourquoi il est bon d'employer toujours un produit fraîchement préparé.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 31. — Action de l'isocyanate de phényle sur l'acide γ -pimélique dérivé du menthol; par M. G. ARTH.

Mehrländer avait avancé que l'acide $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4$ trouvé dans les produits d'oxydation du menthol est de l'acide *normal-propyl-succinique* (*Inaugural dissertat.* Breslau, 1887). J'ai déjà montré ailleurs que cette opinion n'est pas exacte, en comparant certaines propriétés de mon acide avec celles de l'acide *n.-propyl-succinique* de synthèse obtenu par le procédé de Cr. Waltz (*C. R.*, 1888, t. 107, p. 107).

Dans le but de rechercher si cet acide, dérivé du menthol, est peut-être un autre acide succinique substitué, j'ai essayé, il y a longtemps déjà, de préparer son anhydride. Par l'action de la chaleur seule, par l'emploi de l'anhydride acétique, par le chlorure

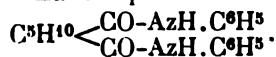
(1) *Berichte*, t. 23, n° 16, 1895.

d'acétyle, je n'ai jamais pu obtenir le produit cherché. Plus récemment, j'ai utilisé la réaction de l'isocyanate de phényle proposée par M. Haller (*C. R.*, t. 114, p. 1326; t. 115, p. 19, et t. 116, p. 121).

On sait que ce réactif fournit les anhydrides $R\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}O$ et des phényl-imides $R\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}Az.C^6H^5$ avec les acides bibasiques susceptibles de s'anhydriquer comme l'acide succinique et l'acide o-phthalique; et qu'avec l'acide camphorique il fournit une *dianilide* puis, à une température plus élevée, la phénylimide de cet acide; tandis que avec l'acide hydroxycamphocarbonique il ne se forme jamais qu'une dianilide.

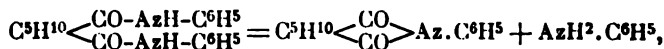
Lorsqu'on traite une molécule de l'acide $C^7H^{12}O^4$ dérivé du menthol, par 2 molécules d'isocyanate de phényle au réfrigérant ascendant, on constate qu'une première réaction se produit vers 85-95° avec dégagement d'acide carbonique, puis le tout se prend en masse et, si l'on continue à élever la température, une nouvelle réaction très active se montre vers 160-165°; la croûte d'abord formée se liquéfie pendant ce temps et il se dégage une nouvelle portion d'acide carbonique. Après refroidissement, le ballon renferme une matière cristalline insoluble dans le benzène chaud et dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, mais soluble dans l'alcool bouillant d'où elle cristallise par refroidissement en fines aiguilles qui fondent à 199-200° (non corrigé).

La composition de ce corps est celle d'une diphényl-amide



	Trouvé.	Calculé.
C 0/0.....	73.222	73.548
H 0/0.....	7.290	7.096
Az 0/0.....	9.246	9.032

Action de la chaleur sur ce composé. — Il était intéressant d'étudier cette action parce qu'elle pouvait conduire, par dédoublement, à une imide correspondant à l'anhydride cherché,



suivant une réaction analogue à celle qui se produit quand on chauffe la dianilide camphorique.

Or mon produit, chauffé à 300° au bain d'alliage, se détruit bien en donnant de l'aniline, mais sans donner naissance à la phényl-imide correspondante que je n'ai pu trouver dans le résidu.

En conséquence, on peut admettre que l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide $C^7H^{12}O^4$ dérivé du menthol confirme l'impossibilité, constatée auparavant, d'obtenir un anhydride simple avec cet acide; celui-ci ne doit donc pas être un acide succinique substitué, pas plus l'acide n.-propyl-succinique qu'un autre de ce genre.

P. Walden (*Zeits. für physik. Chem.*, t. 8, 5 Heft; 1891) et S. Tolloczko (*Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Krakau*, 1894, p. 257) considèrent d'ailleurs cet acide comme un acide β -méthyl-adipique.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy.)

N° 32. — Sur quelques produits de substitution des carbonates et phosphates d' α et de β -naphtyle et sur la préparation du chloronaphtol $C^{10}H^6OH.Cl$ (1.4) et du bromonaphtol $C^{10}H^6OHBr$ (1.4); par MM. Frédéric REVERDIN et Hugo KAUFFMANN (1).

Dans une communication faite par l'un de nous (2) sur la préparation de l'acide naphtholsulfonique $C^{10}H^6OH.HSO^3$ 1.4 au moyen du carbonate d' α -naphtyle, nous nous sommes réservés de revenir avec quelques détails sur ce dernier composé. Les résultats obtenus nous ont engagé à soumettre à une étude analogue le carbonate de β -naphtyle, ainsi que les phosphates d' α et de β -naphtyle. Les carbonates d' α et de β -naphtyle nous ont été libéralement fournis par les « *Farbenfabriker vormals Meister Lucius und Brüning* », auxquelles nous adressons ici tous nos remerciements, et ces produits ont été spécialement purifiés pour nos recherches.

Carbonate d' α -naphtyle $\alpha(C^{10}H^7O)^2CO$. — Le produit technique a été purifié par la méthode indiquée dans le travail cité; nous ne reviendrons pas non plus sur les propriétés générales de ce composé, qui avait déjà été préparé en 1889 par E. Burkard (3). Nous l'avons soumis à l'action de l'acide nitrique, du chlore et du brome, et nous avons constaté que le groupe nitro, le brome et le chlore entrent, comme on pouvait s'y attendre, dans la même position que le groupe « sulfo ». Ceci nous a permis de préparer et de caractériser, entre autres, le chloronaphtol et le bromonaphtol 1.4, qui n'avaient pas été obtenus jusqu'ici.

Action de l'acide nitrique. — En faisant réagir à chaud, pendant

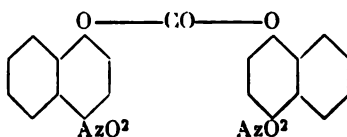
(1) *D. ch. G.*, t. 23, p. 3049; 1895.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 214.

(3) *Dissertation inaugurale* présentée à l'Université de Bâle; 1889.

peu de temps, l'acide nitrique en solution dans son volume d'acide acétique sur le carbonate d' α -naphthyle dissous dans 8 parties d'acide acétique, il se forme un dérivé nitré, fusible à 148°, qui donne par saponification, au moyen de la potasse alcoolique, du *nitronaphtol 1.4* et de l' α -*naphtol*; nous nous proposons d'étudier de plus près ce composé.

En opérant en solution plus concentrée, soit en ajoutant à une solution de 31 grammes de carbonate d' α -naphthyle dans 150 centimètres cubes d'acide acétique un mélange de 40 centimètres cubes d'acide nitrique de 40° B. et de 25 centimètres cubes d'acide acétique et chauffant à feu nu, on obtient un liquide qui commence à se concréter même à chaud et qui fournit, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, dans le benzène et enfin dans l'acide acétique, un composé cristallisé en jolies aiguilles jaune pâle, fusibles à 212°. Ce nouveau corps est constitué par le *carbonate d' α -nitro-naphthyle*

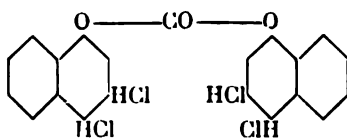


car il fournit par saponification, au moyen de la potasse alcoolique, le *nitronaphtol 1.4* seul.

Les deux dérivés du carbonate d' α -naphthyle, dont nous venons de parler, sont des composés relativement stables.

Action du chlore. — Il se forme, suivant les conditions, un produit d'addition ou un produit de substitution.

Le *produit d'addition*, jolies aiguilles blanches, fusibles vers 200° en se décomposant, se forme lorsqu'on fait passer le chlore dans une solution maintenue froide du carbonate d' α -naphthyle dans le benzène ou dans le tétrachlorure de carbone. Il correspond vraisemblablement à la formule



car il fournit par saponification le même chloronaphtol (OH.Cl 1.4) que le produit de substitution dont il sera question plus loin.

Il se transforme par la distillation en produit de substitution et fournit, par l'action de l'acide sulfurique concentré, un acide chlorosulfoné qui se copule avec les combinaisons diazoïques.

Le produit de substitution s'obtient en faisant passer le chlore, à la température ordinaire, dans une solution chaude du carbonate d' α -naphtyle dans l'acide acétique ou à froid dans sa solution dans le tétrachlorure de carbone additionné de 5 0/0 de trichlorure d'antimoine, du poids du carbonate.

Il se présente, après purification, sous la forme de jolies aiguilles blanches, fusibles à 228°, qui, d'après l'analyse, correspondent à la formule du carbonate de chloro- α -naphtyle $\alpha(\text{C}^{10}\text{H}^6\text{ClO})_2\text{CO}$.

Il est très peu soluble dans la plupart des véhicules organiques, très stable envers les acides et assez stable envers les alcalis en solution aqueuse, tandis qu'il est saponifié par les alcalis en solution alcoolique. Il fournit, par l'action de l'acide sulfurique concentré, un acide chlorosulfoné qui donne, avec le chlorure de diazobenzène, une matière colorante rouge d'une nuance beaucoup plus violette que la matière colorante obtenue avec l'acide naphtholsulfonique 1.4 et très soluble. En saponifiant le carbonate de chloro- α -naphtyle au moyen de la potasse alcoolique, puis distillant avec de la vapeur d'eau le produit de la réaction rendu acide, on obtient le chloro-naphthol $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH.Cl}$ 1.4.

Ce composé est assez instable lorsqu'il n'est pas tout à fait pur ; il prend facilement une coloration rouge ; il se sublime vers 100° en longues aiguilles blanches, fusibles à 116°, très solubles dans la plupart des véhicules organiques.

L'hypochlorite de chaux et le perchlorure de fer provoquent dans sa solution neutre la formation de flocons bleus ; avec le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et la formaldéhyde, il donne, en présence de potasse, une réaction bleue ressemblant beaucoup à celle que donne le naphthol.

Il réagit avec le nitrite de soude et se copule avec le chlorure de diazobenzène.

Son dérivé acétylé $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Cl.O}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$, préparé avec le chlorure d'acétyle, fond, après cristallisation dans la ligroïne, à 44° ; son picrate, très instable, préparé en solution dans le chloroforme, fond à 171°.

L'acide nitrique réagit, de même que l'acide chromique, sur le chloronaphthol en l'oxydant ; l'aniline fournit le même corps rouge qui se forme avec le carbonate correspondant et la diméthyle-paraphénylènediamine donne, avec le chloronaphthol, en présence de l'air, une coloration bleue (bleu de naphthol). En faisant réagir le chlore sur une solution de ce chloronaphthol dans l'acide acétique, on obtient très facilement le dichloronaphthol $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{OH.Cl.Cl}$ 1.2.4 fusible à 106°, déjà connu.

Nous pensons que la constitution indiquée pour le nouveau chloronaphtol est suffisamment justifiée par toutes les propriétés qui le caractérisent et qui sont semblables à celles du bromonaphtol dont il va être question et dont la constitution a été établie expérimentalement.

Action du brome. — On obtient le mieux un dérivé bromé du carbonate d' α -naphtyle en ajoutant à sa solution acétique la quantité voulue de brome également en solution acétique. Le liquide, bien mélangé, se concrète bientôt en une masse cristalline qui, après avoir été filtrée et lavée à l'acide acétique, donne un produit brut fusible à 200°.

On obtient, après purification par traitement à l'acétone et cristallisation dans le benzène, un produit fusible à 214°; quoique le point de fusion reste le même après plusieurs cristallisations, ce produit ne nous a donné à l'analyse que 32,25 0/0 de brome au lieu de 33,9 0/0 exigés par la formule $(C^{10}H^6BrO)^3CO$. Il est probable qu'il renferme une petite quantité d'impuretés.

Les propriétés et réactions du carbonate de bromo- α -naphtyle sont identiques à celles du dérivé chloré. Il donne de même un dérivé sulfoné.

Le *bromonaphtol* $C^{10}H^6OH.Br\ 1.4$, qu'il fournit par saponification au moyen de la potasse alcoolique, ressemble dans toutes ses propriétés au chloronaphtol.

Il fond à 127-128° et donne, par l'action du brome en solution acétique, le *dibromonaphtol* $C^{10}H^5OH.Br.Br\ 1.2.4$, fusible à 105°,5 après cristallisation dans la ligroïne, déjà connu (1).

Son dérivé acétylé $C^{10}H^6Br.O(C^2H^3O)$ fond à 51° et son *picrate* à 167°.

La constitution de ce nouveau bromonaphtol a été établie en décomposant le dérivé diazoïque de la bromonaphtylamine $C^{10}H^6NH^2Br\ 1.4$, déjà connue, par ébullition avec l'eau. Le bromonaphtol ainsi obtenu présente exactement toutes les propriétés de celui que nous avons préparé en partant du carbonate de bromo- α -naphtyle.

Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir par l'action de l'iode des dérivés correspondants à ceux que nous ont fourni le chlore et le brome.

Le *phosphate d' α -naphtyle* $(C^{10}H^7O)^3PO$, déjà préparé par Schaeffer et par Heim, fond, d'après nos observations, à 149-150° après cris-

(1) REVERDIN et FULDA, *Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate*, 2^e partie, p. 20.

tallisation dans l'acétone. Il se comporte envers les agents de substitution d'une manière analogue au carbonate d' α -naphthyle, mais son dérivé sulfoné, le *phosphate de sulfo- α -naphthyle*, est beaucoup plus stable que le dérivé correspondant du carbonate; il n'est, en effet, complètement saponifié que par la potasse alcoolique à chaud. En solution aqueuse, son sel de soude se saponifie incomplètement, par l'ébullition, selon toutes probabilités, en une molécule d'*acide naphtholsulfonique 1.4* et une molécule de *phosphinate de sulfo- α -naphthyle* ($C^{10}H^6.HSO^3O$)* $POOH$.

En introduisant le phosphate d' α -naphthyle dans un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique du poids spécifique de 1.5 et chauffant peu de temps au bain-marie, on obtient un dérivé nitré que nous n'avons pas isolé, mais qui nous a donné par saponification, au moyen de la potasse alcoolique, du *nitronaphthol* $C^{10}H^6OHAzO^2$ 1.4.

Enfin, en chauffant le phosphate d' α -naphthyle avec du brome en solution acétique, nous avons pu constater, après saponification du produit de la réaction, la présence du *bromonaphthol* $C^{10}H^6OH.Br$ 1.4; cependant la réaction n'est pas nette, elle est toujours accompagnée de la formation de résines.

Il nous a paru intéressant de faire les mêmes recherches avec les dérivés du β -naphthol, et nous espérons obtenir dans ces conditions, en particulier, des dérivés sulfonés qui diffèreraient par leur constitution de ceux que l'on obtient avec le β -naphthol lui-même, ce qui, du reste, ne s'est pas réalisé.

Le *carbonate de β -naphthyle* $\beta(C^{10}H^7O)^2CO$, déjà préparé par Schering, paraît donner à la sulfonation et après saponification, les mêmes acides naphtholsulfoniques que le β -naphthol lui-même.

En essayant de bromer le carbonate de β -naphthyle en solution acétique et au bain-marie, nous avons obtenu un produit que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser, mais qui, d'après l'étude que nous en avons faite, doit être constitué par un mélange de carbonate de naphthyle non attaqué, de β -naphthol régénéré et d'une petite quantité de carbonate de bromo β -naphthyle, fusible à 188-189°, dont nous donnerons plus loin le mode de préparation.

Lorsqu'on fait réagir le brome en léger excès pour la formation d'un carbonate de bromo-naphthyle, à la température ordinaire et sous l'influence des rayons solaires sur le carbonate de β -naphthyle en solution dans le chloroforme, on obtient un dérivé bromé que nous n'avons pu faire cristalliser, mais qui, directement saponifié par la potasse alcoolique, nous a fourni un mélange de *bromonaphthol* $OH.Br$ 2.1, fusible à 84-85°, et de *dibromonaphthol*

OHBr.Br 2.1.6, fusible à 106°, déjà connus. Le bromonaphtol distille facilement avec les vapeurs d'eau, tandis que le dibromonaphtol ne distille pas dans les mêmes conditions, ce qui permet de séparer ces dérivés l'un de l'autre.

En employant le double de la quantité de brome et en opérant dans les mêmes conditions, nous avons obtenu, après saponification, un dérivé bromé distillant avec la vapeur d'eau, fusible à 138-142°, dont nous n'avons pas encore déterminé la constitution, et du dibromonaphtol 2.1.6. Le produit fusible à 138-142°, pourrait être un mélange de dibromonaphtol et de tribromonaphtol, fusible à 155° (1).

Nous avons en outre préparé les carbonates de bromo- β -naphtyle et d'iodo- β -naphtyle en faisant passer du gaz phosgène dans la solution alcaline des bromonaphtol et iodonaphtol $C^{10}H^6BrOH$ 1.2 et $C^{10}H^6J.OH$ 1.2.

Le carbonate de bromo- β -naphtyle $\beta(C^{10}H^6BrO)^2CO$ cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 188-189°. Il fournit par sulfonation un acide sulfonique qui, au point de vue des matières colorantes azoïques qui en dérivent, est analogue à celui qu'on obtient en sulfonant le bromonaphtol lui-même et qui est constitué d'après Graham et Armstrong, par l'acide $C^{10}H^5.OH.Br.HSO^3$ 2.1.6.

Le carbonate d'iodo- β -naphtyle $\beta(C^{10}H^6JO)^2CO$ cristallise de la ligroïne dans laquelle il est fort peu soluble, ou mieux encore, dans l'éther éthylique, en jolies aiguilles blanches, jaunissant légèrement sous l'influence de la lumière, possédant exactement le même point de fusion que le dérivé bromé, 188-189°.

Le phosphate de β -naphtyle $\beta(C^{10}H^7O)^2PO$, qui a déjà été préparé par Schæffer et par Heim par les mêmes méthodes que le dérivé α , ne nous a donné, ni par sulfonation, ni par nitration, des résultats bien concluants. L'acide qu'on obtient par sulfonation ne paraît pas présenter, après saponification, tout à fait les mêmes caractères que l'acide obtenu en sulfonant le β -naphtol lui-même, et nous sommes encore dans le doute à cet égard.

Par contre, nous avons obtenu, en bromant le phosphate de β -naphtyle, un produit qui nous a fourni par saponification un bromonaphtol présentant tous les caractères du bromonaphtol OH.Br 2.1.

Il résulte de ces recherches d'une manière générale, que le groupe $\begin{smallmatrix} (\alpha) - O \\ (\alpha) - O \end{smallmatrix} > CO$ renfermé dans le carbonate d' α -naphtyle

(1) SMITH, *Chem. Soc.*, p. 789; 1879. — ARMSTRONG et ROSITER, *D. ch. G.*, t. 24, p. 705-720; 1891.

oriente les substituants, tels que HSO^3 , AzO^3 , Cl et Br , vers la position 4 et préserve la position 2 du noyau du naphthalène; le

groupe $\begin{matrix} (\alpha)\text{-O} \\ (\alpha)\text{-O} \\ (\alpha)\text{-O} \end{matrix} \rangle \text{PO}$ exerce la même influence pour ce qui concerne

le groupe « sulfo » et très probablement pour les autres groupes.

Dans le carbonate de β -naphthyle, par contre, le groupe $\begin{matrix} (\beta)\text{-O} \\ (\beta)\text{-O} \end{matrix} \rangle \text{CO}$ ne paraît pas provoquer pour le groupe « sulfo » et pour le brome une orientation différente de celle du groupe « hydroxyle ». On sait, en effet, que le β -naphthol fournit par sulfonation un mélange des acides sulfoniques $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}.\text{HSO}^3$ 2.6 ; 2.7 et 2.8 et, par bromuration à froid, le monobromonaphthol $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH}.\text{Br}$ 2.1 et le dibromonaphthol $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{OH}.\text{Br}.\text{Br}$ 2.1.6 que nous avons également isolé du produit de saponification des dérivés bromés du carbonate de β -naphthyle.

Les essais faits avec le phosphate de β -naphthyle sont trop incomplets pour que nous puissions pour le moment en tirer une conclusion, quoiqu'il soit bien probable que ce composé se comporte de la même manière que le carbonate (1).

N° 33.—Sur une matière colorante dérivée de l'acide dibromogallique; par M. Alexandre BIÉTRIX.

L'acide dibromogallique en solution aqueuse donne au contact de l'air en présence des alcalis une coloration rose, qui passe rapidement au brun. Cette réaction extrêmement sensible se produit encore avec des traces de cet acide et d'un alcali.

Nous avons étudié la matière colorante brune qui paraît être le terme final d'oxydation dans ces conditions.

Dans une solution d'acide dibromogallique additionnée d'ammoniaque en excès, nous avons fait passer un courant d'air pour hâter l'oxydation. Le liquide, d'abord rose, devient rapidement brun. Après évaporation au bain-marie à siccité, nous recueillons une matière brune, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Nous lavons à plusieurs reprises cette matière avec ce solvant, pour la débarrasser de quelques impuretés.

Le produit soluble dans l'eau ainsi obtenu est le sel ammoniacal d'une matière colorante que nous isolons facilement par addition

(1) Une partie de ces recherches a été terminée avec l'aide de mon assistant, M. le Dr de Vos, auquel je tiens à exprimer ici tous mes remerciements.

d'acide chlorhydrique étendu. Il se forme un précipité très abondant qui est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante pour éliminer le chlorure d'ammonium formé.

Le produit ainsi obtenu est insoluble, même à chaud, dans les divers solvants : eau, alcool, éther, benzine, etc. Il ne semble pas cristallisable. L'acide dibromogallique perd son acide carbonique et son brome dans cette oxydation. Il se forme constamment un carbonate alcalin, et le brome est retrouvé à l'état de bromure dans les eaux de précipitation.

Nous avons recherché si la molécule était phénolique en cherchant à former des dérivés acétylés. Mais les essais ont été infructueux : l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle n'ont pas réagi, même à 180° en tubes scellés.

Nous avons préparé le composé barytique pour l'analyse. Il se forme, en traitant par l'acétate de baryum, le sel ammoniacal de la matière colorante. On obtient ainsi un précipité marron, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sel barytique nous a conduit à admettre pour ce corps, à titre provisoire, la formule suivante :



peut-être, sorte de composé quinonique résultant de la soudure de deux noyaux. Ce corps nous a paru ne pas renfermer d'hydrogène.

La formule précédente exige

Ba O/0..... 33.4

et nous avons trouvé dans une analyse le résultat suivant :

Ba O/0..... 33.1

Malheureusement ce corps est très difficilement purifiable et nous a donné des résultats un peu variables dans l'analyse élémentaire.

L'acide nitrique attaque violemment notre matière en donnant de l'acide oxalique.

Au point de vue pratique, c'est une matière colorante teignant la laine et la soie en brun; mais son pouvoir colorant est faible : elle ne paraît pas appelée à un usage industriel. D'après un essai fait obligeamment par M. Horace Kœchlin, 1 kilogramme de soie exigerait 300 grammes de matière colorante. La teinte toutefois est très belle.

N° 34. — Sur le dosage de l'alumine dans les phosphates (III);
 par M. Henri LASNE.

NOTE V. — Sur la précipitation de l'alumine à l'état de phosphate.
Variation de composition du précipité suivant les méthodes et les proportions.

14. Plusieurs méthodes sont fondées sur la précipitation des sesquioxydes à l'état de phosphates. Cependant, malgré les travaux de Millot, démontrant l'existence de plusieurs phosphates de fer et d'alumine, les auteurs ne se sont pas inquiétés de la variabilité de composition des précipités obtenus, et les ont considérés comme des phosphates neutres de composition type $\text{PO}^5 \left\{ \begin{array}{l} \text{Al}^3\text{O}^3 \\ \text{Fe}^3\text{O}^3 \end{array} \right.$.

Proposant une méthode où l'alumine est précipitée à l'état de phosphate, j'ai dû me préoccuper de la composition du phosphate d'alumine obtenu dans des conditions variables, et j'ai constaté que cette composition variait suivant ces conditions.

En outre du phosphate neutre, Millot a signalé trois autres phosphates, soit quatre en tout, qui, réduits à l'état anhydre, peuvent s'écrire :



où la proportion d'acide phosphorique varie du simple au triple relativement à l'alumine.

J'ai cherché si, en faisant varier la méthode et les proportions, on pouvait obtenir régulièrement l'un ou l'autre de ces composés.

Dans la note actuelle, j'étudie d'une façon sommaire toutes les méthodes proposées; dans les deux notes suivantes, je reprendrai avec plus de détails l'étude des deux méthodes qui m'intéressent davantage.

15. Les expériences ont été faites sur des poids uniformes de 0^{re}, 0320 d'alumine, obtenus au moyen de 10 centimètres cubes d'une solution titrée avec le plus grand soin. Une liqueur de phosphate d'ammoniaque, exactement équivalente, permettait, par un volume égal, de réunir les éléments du phosphate neutre en solution chlorhydrique.

Une autre liqueur de phosphate d'ammoniaque, à 100 grammes de sel pur par litre, permettait d'ajouter aux liqueurs un excès bien déterminé d'acide phosphorique, 10 centimètres cubes de cette liqueur contenant 0,534 d'acide phosphorique (dosé).

Toutes les précipitations ont été opérées dans un volume uni-

forme de 250 centimètres cubes de liquide. Les sels ammoniacaux seuls ont été employés.

Les précipités, après incinération, ont été calcinés 15 minutes au chalumeau, pesés, puis redissous pour y doser l'acide phosphorique : d'où on a conclu l'alumine par différence.

Les méthodes expérimentées sont les suivantes :

I. *Méthode acétique.* — On ajoute de l'ammoniaque étendue jusqu'à coloration rose persistante de la phtaléine, puis de l'acide acétique cristallisable dans trois proportions différentes : 2, 3 et 4 centimètres cubes. La précipitation a lieu à froid.

II. *Méthode Grispo.* — La liqueur, préalablement chargée de chlorhydrate d'ammoniaque, est neutralisée au point exact où elle ne se trouble pas par l'ébullition. On ajoute 10 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate d'ammoniaque, et on fait bouillir pendant cinq minutes.

III. *Méthode à l'ammoniaque.* — La liqueur, chargée de chlorhydrate d'ammoniaque, est additionnée d'ammoniaque étendue, en très faible excès, de manière à n'exhaler à chaud qu'une faible odeur ammoniacale. On fait bouillir pendant cinq minutes.

IV. *Méthode à l'hyposulfite.* — On neutralise par l'ammoniaque jusqu'à léger précipité qu'on redissout avec précaution dans l'acide chlorhydrique, de manière que la liqueur s'éclaircisse lentement. On ajoute 1^{er},5 d'hyposulfite d'ammoniaque ; on fait bouillir une demi-heure ; on ajoute 4 gouttes d'acétate d'ammoniaque saturé. On fait bouillir cinq minutes. Le précipité est grenu.

16. Il a été fait deux séries d'essais pour reconnaître l'influence de l'excès d'acide phosphorique.

1^{re} SÉRIE. A la liqueur, contenant les éléments du phosphate neutre d'alumine, on a ajouté 1 centimètre cube de solution de phosphate d'ammoniaque à 10 0/0, soit 0^{er},0534 PO⁵.

2^e SÉRIE. Addition 10 centimètres cubes, soit 0^{er},534 PO⁵.

Cette dernière quantité est celle qu'on conseille habituellement d'ajouter.

Dans les deux tableaux qui suivent, on donne, pour chaque expérience, le poids du précipité, le poids de l'acide phosphorique qu'il contient, et par différence le poids d'alumine : connaissant le poids de cette substance soumis à l'essai, on calcule la *perte*. Enfin, pour mieux faire ressortir les variations de la composition, on a calculé dans la dernière colonne le rapport des équivalents

$$\frac{PO^5}{Al^3O^3}$$

Sar 0 ^{re} .0330 d'alumine dans 250 ^{re} de liquide.	Poids du précipité.	Poids de l'acide phos- phorique.	Poids de l'alumine.	PERTE en alumine.	RAPPORT des équivalents PO ³ Al ³ O ³ .
Dixièmes de milligramme.					
1 ^{re} SÉRIE.					
Addition de 1 ^{re} liqueur de phosphate d'ammoniaque : 0 ^{re} .0534 PO ³ .					
I. Méthode acétique :					
2 ^{re} acide acétique.....	685	396	289	31	0,984
3 —	677	393	284	36	0,994
4 —	643	373	270	50	0,992
II. Méthode Crispo	711	414	297	23	1,001
III. Méthode à l'ammoniaque....	695	373	322	0	0,832
IV. Méthode à l'hyposulfite	713	401	312	8	0,923
2 ^e SÉRIE.					
Addition de 10 ^{re} liqueur de phosphate d'ammoniaque : 0 ^{re} .5340 PO ³ .					
I. Méthode acétique :					
2 ^{re} acide acétique.....	733	440	293	27	1,078
3 —	703	430	283	37	1,066
4 —	691	412	279	41	1,064
II. Méthode Crispo	765	460	305	15	1,063
III. Méthode à l'ammoniaque....	733	415	318	2	0,937
IV. Méthode à l'hyposulfite	751	447	304	16	1,056

17. L'inspection de ces tableaux démontre les faits suivants :

Les poids du précipité, de l'acide phosphorique, de l'alumine, varient suivant les circonstances dans une proportion qui, entre les chiffres extrêmes, est environ de 4 à 5. Cette variation tient à deux causes ;

1^o Perte d'alumine par solubilité ;

2^o Variation de composition du précipité.

La perte d'alumine, par solubilité, s'accroît, dans chaque série, avec le degré d'acidité des liqueurs (par l'acide acétique). Elle est nulle en liqueur légèrement ammoniacale et atteint son maximum en présence de 4 centimètres cubes d'acide acétique. Elle diminue par l'ébullition (méthode Crispo).

En présence d'un plus grand excès d'acide phosphorique, elle diminue en liqueur acide, mais dans une faible mesure.

La composition du phosphate neutre n'est pas obtenue rigoureusement, sinon par hasard. Elle semble varier d'une façon continue. La proportion d'acide phosphorique s'accroît avec le degré d'acidité des liqueurs. En liqueur ammoniacale, il y a dissociation, même en présence d'un grand excès de phosphate d'ammoniaque. En

liqueur acide, au contraire, et surtout à l'ébullition, on obtient une proportion d'acide phosphorique bien supérieure à celle du phosphate neutre, quand le phosphate d'ammoniaque est en grand excès.

18. Méthode acétique. — Le chiffre de 1,065 comme rapport des équivalents $\frac{\text{PO}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ a été retrouvé dans l'analyse d'un grand nombre de précipités isolés obtenus en présence de 4 centimètres cubes d'acide acétique et de 10 centimètres cubes de phosphate d'ammoniaque, avec des quantités très variables d'alumine.

Pratiquement, on voit où cela conduit pour le calcul de précipités complexes, et on se demande comment il est possible que des chimistes continuent depuis nombre d'années à employer cette méthode sans se rendre compte de semblables erreurs !

Dans cette méthode, les erreurs résultant de la perte d'alumine sont plus graves encore, car elles vont à 13 0/0 environ du poids de l'alumine. Comme on répète deux fois la précipitation dans les mêmes conditions, on voit que la perte finale atteint 25 0/0. Or nous montrerons plus loin qu'elle est encore supérieure à ce chiffre, à cause de la présence de sels étrangers dans la première précipitation, à la faveur desquels la solubilité du phosphate d'alumine est encore augmentée. Je le répète, il est invraisemblable que des chimistes estimés continuent à employer cette méthode, inexacte en tous points.

19. La méthode Crispo conduit aussi à des résultats variables comme composition ; mais cela n'a pas d'importance puisque le précipité de phosphate n'est pas pesé. Seule la perte d'alumine a de l'intérêt. Cette perte est presque trois fois moindre que dans la méthode acétique, et ne se répète qu'une seule fois, puisque les précipitations ultérieures sont complètes. Ce serait donc déjà un grand progrès que d'employer la méthode Crispo s'il n'y avait l'objection très grave relative à la présence de l'acide molybdique dans le précipité pesé.

Nous reprenons avec plus de détails dans les deux notes suivantes, la méthode à l'ammoniaque et celle à l'hyposulfite.

NOTE VI. — Sur la précipitation du phosphate d'alumine par l'ammoniaque : précipitation intégrale.

20. Il faut opérer en liqueur chargée de chlorhydrate d'ammoniaque (environ 3 à 4 gr. de ce sel sur 250 cc.), sans quoi le précipité ne se rassemble pas et reste partiellement à l'état de pseudo-solution. L'excès d'ammoniaque doit être aussi faible que possible, et

se déceler seulement par une faible odeur dans la liqueur chaude.

Le précipité obtenu est gélatineux et difficile à laver ; moins cependant qu'en présence de l'acide acétique en excès. Dans les méthodes où je conseille ce mode de précipitation, il n'y a pas lieu de laver à fond ; j'ai dû le faire pour les essais qui font l'objet de cette note : c'est fort long.

Voici quelques essais faits comme précédemment sur 0^{gr},0320 d'alumine. J'ai fait varier progressivement les proportions de phosphate neutre en excès.

Sur 0 ^{gr} ,0320 d'alumine dans 250 ^{cc} de liquide et, en plus du phosphate neutre.	POIDS du précipité.	POIDS de l'acide phos- phorique.	POIDS de l'alumine.	PERTE en alumine.	RAPPORT des équivalents $\frac{PO_5}{Al_2O_3}$
	Dixièmes de milligramme.				
Sans excès d'acide phosphorique,	623	305	318	»	0,689
1 ^{re} phosph. d'am. = 0,0534 PO_5	693	373	332	»	0,833
5 — 0,2670	715	393	330	»	0,886
10 — 0,5340	732	415	318	»	0,937

21. On reconnaît, d'après ces expériences, que :

1° La perte en alumine est nulle. C'est le seul procédé qui fournisse ce résultat, quelle que soit la quantité d'acide phosphorique en présence (dans les limites des expériences qui sont celles de la pratique) ;

2° La proportion d'acide phosphorique dans le précipité s'accroît avec celle que contient la liqueur, d'abord très vite, puis très lentement. Si on trace la courbe, en prenant pour abscisses les quantités d'acide phosphorique surajoutées, et comme ordonnées celles qui se trouvent dans le précipité, on constate un coude brusque vers 0,0534 d'acide phosphorique en excès, après quoi la courbe se poursuit presque en ligne droite peu inclinée ;

3° La dissociation du phosphate d'alumine se poursuit encore au-dessous. Par exemple, si, après avoir obtenu le précipité dans une liqueur contenant les éléments du phosphate neutre, on le redissout et qu'on précipite à nouveau dans les mêmes conditions, mais sans nouvelle addition de sulfate d'ammoniaque, on ne constate pas de perte d'alumine, mais la proportion d'acide phosphorique diminue de manière à faire descendre le rapport des équivalents vers 0,585, c'est-à-dire bien au-dessous de ce qui correspondrait à la composition $2PO_5 \cdot 3Al_2O_3$. Ce phosphate basique est donc lui-même dissocié.

NOTE VII. — *Étude sur la précipitation du phosphate d'alumine par l'hyposulfite d'ammoniaque. Conditions pour obtenir le phosphate neutre. Détermination de la solubilité.*

22. Si l'on précipite par un hyposulfite une solution d'alumine contenant de l'acide phosphorique, on obtient un phosphate dont la composition est variable suivant la proportion d'acide phosphorique contenue dans la liqueur. Le précipité ainsi obtenu est grenu (comme l'alumine elle-même dans le procédé Chancel) et non gélatineux (1). Il se filtre et se lave avec la plus grande facilité. Il entraîne de la soude si la liqueur en contient. Il faut donc employer uniquement des sels ammoniacaux (N. J. 12).

La précipitation est complète au bout d'une demi-heure d'ébullition (au lieu de 3 heures pour l'alumine pure) ; ce sont là des qualités très avantageuses au point de vue analytique.

Pour régler l'emploi de ce procédé, j'ai fait deux séries d'expériences, avec 0^{gr},0320 et 0^{gr},0640 d'alumine, en faisant varier dans chaque série l'excès d'acide phosphorique. La précipitation a été faite, ainsi qu'il est dit plus haut, dans 250 centimètres cubes de liquide. Voici le tableau des résultats :

Précipitation opérée dans 250 ^{cc} de liquide.	POIDS du précipité.	POIDS de l'acide phos- phorique.	POIDS de l'alumine.	PERTE en alumine.	RAPPORT des équivalents $\frac{Al^{PO_4}}{PO_4}$.
Dixièmes de milligrammes.					
1 ^{re} SÉRIE. — Sur 0 ^{gr} ,0320 d'alumine.					
Sans excès d'acide phosphorique.	676	386	310	10	0,848
1 ^{re} phosph. d'amm. = 0,0534 PO ⁴	713	401	312	8	0,918
1,5 — 0,0801	731	415	316	4	0,943
2 — 0,1068	739	428	311	9	0,968
3 — 0,1602	743	433	310	10	1,008
5 — 0,2670	745	437	308	12	1,016
10 — 0,5340	751	447	304	16	1,056
2 ^e SÉRIE. — Sur 0 ^{gr} ,0640 d'alumine.					
Sans excès d'acide phosphorique.	1378	747	631	9	0,890
1 ^{re} phosph. d'amm. = 0,0534 PO ⁴	1433	801	639	11	0,918
1,5 — 0,0801	1469	837	632	8	0,951
2 — 0,1068	1485	855	630	10	0,975
3 — 0,1602	1497	870	627	13	0,997
5 — 0,2670	1501	875	625	15	1,007
10 — 0,5340	1512	896	616	24	1,045

(1) Berthier a proposé une méthode qui contenait en germe l'emploi de l'hyposulfite. Il précipitait par le sulfhydrate, traitait le précipité séparé par un

23. Si nous comparons les deux séries, nous reconnaissons d'abord que la quantité absolue d'alumine n'a aucune influence sur la composition du précipité, qui est influencée seulement par la concentration en phosphate d'ammoniaque de la liqueur où il se forme.

24. Les poids des précipités et ceux de l'acide phosphorique qu'ils contiennent s'accroissent avec l'excès d'acide phosphorique contenu dans la liqueur. On peut, comme je l'ai fait, tracer des courbes dont ces poids seront les ordonnées et pour lesquelles on prendra pour abscisses l'excès d'acide phosphorique de la liqueur; on reconnaît de suite que la variation n'est pas régulière.

L'accroissement est d'abord très rapide jusqu'en un point compris entre 2 et 3 centimètres cubes de phosphate d'ammoniaque; entre 3 et 5 centimètres cubes, les courbes suivent une sorte de palier sensiblement horizontal pour se relever un peu vers 10 centimètres cubes (1).

Or, l'intervalle de 3 à 5 centimètres cubes est précisément celui où les conditions de précipitation du *phosphate neutre* sont réalisées, et c'est à la tendance que possède ce composé à se séparer pur que cette particularité nous semble devoir être attribuée.

25. Si donc nous nous plaçons sur ce palier, c'est-à-dire si nous ajoutons à une liqueur contenant à peu près les éléments du phosphate neutre, dans 250 centimètres cubes, 3^{cc},5 de phosphate d'ammoniaque à 10 0/0, nous serons dans des conditions telles que des variations même assez grandes dans le volume et la teneur du liquide n'entraîneront avec elles de variations sensibles ni dans le poids, ni dans la composition du précipité.

La composition de précipités obtenus dans ces conditions, dans l'analyse de phosphates naturels, a été vérifiée un grand nombre de fois et trouvée correspondre exactement au phosphate neutre $\text{PO}^3_5 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$.

26. La perte d'alumine décroît d'abord pour croître à nouveau quand la proportion de phosphate d'ammoniaque s'accroît. Le minimum (pour 1^{cc},5) correspond à une composition du précipité plus

courant d'acide sulfureux et faisait bouillir. Il obtenait l'alumine à l'état grenu (*Ann. Chim. Phys.*, t. 50).

(1) Une expérience faite avec 0,0320 d'alumine et 25 centimètres cubes de phosphate d'ammoniaque a donné :

Acide phosphorique.....	502
Alumine.....	301
Précipité.....	803
Perte d'alumine.....	19
Rapport.....	1.198

ce qui confirme le relèvement de la courbe et les diverses conclusions énoncées.

basique que le phosphate neutre. Ce fait s'explique si l'on admet l'action de deux causes : la solubilité du composé neutre serait minima si les autres circonstances étaient identiques ; mais cette solubilité s'accroît avec la concentration de la liqueur en phosphate d'ammoniaque.

Comparons, à cet égard, les deux séries : s'il n'y avait pas de perte, les poids de la seconde série devraient être doubles de ceux de la première ; or, ils surpassent régulièrement ce chiffre. Il y a donc une perte constante. Cependant, la perte absolue de l'alumine dans la seconde série est un peu plus forte ; il y a donc aussi une perte accidentelle qui est proportionnelle à la quantité d'alumine mise en œuvre. Cette dernière a lieu sans doute par entraînement pendant l'ébullition prolongée que doit subir le liquide. Une fois averti, quelques précautions très simples permettront de l'éviter ; mais elle a eu lieu dans les expériences actuelles, et il est facile de l'évaluer par la comparaison des chiffres : elle est respectivement de 3 et 6 dixièmes de milligramme en moyenne. En retranchant ces chiffres des pertes totales, on arrive, pour la perte par solubilité, aux suivants :

								Total.
1 ^{re} série	7	5	1	6	7	9	13	48
2 ^e série.....	3	5	2	4	7	9	18	48

27. Dans les limites que nous avons choisies, la perte par solubilité est de 7 à 9 dixièmes de milligramme : on ajoutera donc au poids d'alumine trouvé dans l'analyse 8 dixièmes de milligramme.

NOTE VIII. — *Expériences synthétiques.*

28. 1° A une solution d'alumine dans la soude caustique, j'ai appliqué la succession des deux précipitations, la première par l'ammoniaque, la seconde par l'hyposulfite, dans les conditions prescrites.

J'ai trouvé les résultats suivants :

	I.	II.
Poids du précipité	0,0764	0,1502
× 0,418	0,0316	0,0628
Correction	8	8
Alumine trouvée.....	0,0324	0,0636
On avait employé.....	0,0320	0,0640

29. 2° On a constitué une liqueur contenant en solution chlorhydrique les éléments qui se rencontrent habituellement dans les phosphates naturels, après élimination de la silice : chaux, fer,

manganèse, magnésie. On y a ajouté du phosphate de soude, puis une quantité d'alumine inconnue de l'opérateur. On a trouvé, en suivant les indications données ci-dessus, notamment en prenant les 4 cinquièmes de la solution après l'action de la soude :

	I.	II.
Poids du précipité	0,0793	0,0560
× 0,418	0,0331	0,0234
Correction	8	8
Alumine	0,0339	0,0242
Dont 5/4	0,0427	0,0302
On avait employé	0,0426	0,0295

30. Dans ces expériences, on avait évité l'entraînement de l'alumine par l'ébullition, soit en couvrant l'orifice du vase avec un petit entonnoir, soit mieux encore en le surmontant d'un réfrigérant ascendant refroidi simplement au contact de l'air, ce qui a l'avantage d'éviter la concentration du liquide.

L'exactitude de la méthode se trouve ainsi complètement établie, autant par l'examen des opérations séparées que par les résultats obtenus dans les opérations synthétiques complètes.

NOTE IX. — *Quelques expériences analytiques sur différentes méthodes.*

31. Méthode acétique. — Un très grand nombre d'essais ont été faits; mais, malgré tous les soins, je n'ai jamais pu obtenir des résultats concordants, ni déterminer la raison des divergences. Sur le phosphate d'alumine pur, on obtient, comme on l'a vu, une certaine régularité dans les écarts; mais il n'en est plus de même dès qu'on veut employer cette méthode à la séparation; la présence des autres phosphates modifie d'une manière tout à fait inattendue la condition de solubilité du phosphate d'alumine. Il serait donc oiseux de discuter des résultats qu'aucun lien ne réunit; néanmoins, comme cette méthode a encore des partisans, on me pardonnera de citer quelques chiffres.

Dans un même phosphate, titrant en réalité 3,37 d'alumine, chiffre fourni également par la méthode à la soude et par la méthode oxalique, on a trouvé par la méthode acétique des résultats variant depuis 4,45 jusqu'à 4,43, en calculant, bien entendu, l'alumine d'après la différence entre le poids du précipité et celui du phosphate neutre de fer.

On a analysé le précipité donnant 4,45 d'alumine (par le calcul) et on y a trouvé :

Résidu insoluble.....	0,0014	} 0,1492
Acide phosphorique.....	0,0804	
Chaux.....	0,0194	
Oxyde de fer.....	0,0228	
Alumine.....	0,0248	

Ainsi, quoiqu'on se soit trouvé dans des conditions telles qu'il s'est précipité presque autant de chaux que d'alumine, toute cette dernière n'est pas dans le précipité (la prise d'essai était de 1 gr.). En effet, les liqueurs filtrées, évaporées à sec et calcinées ont encore fourni 0,0056 d'alumine, soit en tout 3,04 (au lieu de 3,37, chiffre véritable).

Si, au contraire, on prend les précipités donnant (par le calcul) moins de la moitié de l'alumine véritable, on y trouve encore des quantités notables de chaux, soit sur 4 précipités obtenus dans ces conditions et analysés ensemble, 4 0/0 de chaux; la quantité d'alumine est donc moindre encore en réalité que ne l'indique le calcul, tant à cause de la présence du phosphate bicalcique que de la composition du précipité, plus acide qu'on ne le suppose.

Et, en effet, dans les liqueurs séparées de la première précipitation, on trouve des quantités d'alumine allant jusqu'à 0,0125 sur 250 centimètres cubes. A la seconde précipitation, elles se réduisent à ce que j'ai trouvé pour le phosphate d'alumine pur soit environ 0,0040.

En somme, dans cette méthode on perd des quantités d'alumine atteignant souvent les trois quarts de la quantité à doser. Inutile d'insister davantage.

32. Méthode Crispo. — Cette méthode comporte comme première opération une précipitation en liqueur acétique, puisqu'on ajoute de l'acétate d'ammoniaque à une liqueur encore assez acide pour ne pas se troubler à l'ébullition. Cette première précipitation est entachée d'erreur, comme je l'ai montré ci-dessus, erreur augmentée et rendue absolument irrégulière par suite de la présence dans la liqueur de phosphates étrangers qui modifient la solubilité du phosphate d'alumine. La constatation de la présence de l'alumine dans les liqueurs filtrées est assez pénible à cause de la quantité considérable de sels ammoniacaux ajoutés pour suivre exactement les prescriptions de l'auteur; il faut chasser ces sels par calcination.

Dans de nombreuses expériences, j'ai trouvé dans ces liqueurs

plus de 0,0060 d'alumine, et souvent ce chiffre a été de beaucoup dépassé.

D'un autre côté, j'ai recherché dans le précipité pesé l'acide molybdique et il s'y rencontre toujours en abondance. La moyenne d'un certain nombre d'expériences montre que l'acide molybdique constitue en poids environ 9 0/0 du poids du précipité obtenu suivant les prescriptions de l'auteur.

Voici un exemple : l'analyse a porté sur le même phosphate que précédemment, dont le titre en alumine est de 3,37 0/0.

On a trouvé un précipité pesant.....	0,0569
D'où il faut déduire l'oxyde de fer.....	0,0228
Reste en alumine.....	0,0341

Soit 3,41 0/0, chiffre presque exact.

Mais voyons comment cette exactitude est obtenue.

Dans les liqueurs, j'ai retrouvé 0,0050 d'alumine, et dans le précipité 0,0060 d'acide molybdique. Il y a donc une compensation sur laquelle il serait téméraire de compter, mais qui serait de nature à fausser l'opinion si on se contentait du résultat brut, fortuitement exact.

33. Méthode Ferdinand Jean. — Je n'ai fait qu'un petit nombre d'essais sur cette méthode, qui m'a paru laborieuse et incertaine.

Sur le même phosphate, contenant 3,37 0/0 d'alumine, j'ai trouvé par son application un précipité pesant 0,0630. Si on déduit le sesquioxyde de fer, on conclut à la présence de 4,02 0/0 d'alumine, chiffre beaucoup trop fort. Cependant, il reste encore des sesquioxides dans le liquide filtré, comme il est facile de le constater. La surcharge tient à la présence dans le précipité du manganèse, de l'acide sulfurique et de la potasse.

34. Méthode Glaser. — Cette méthode m'a fourni, sur le même phosphate, un précipité de phosphates de sesquioxides pesant 0,1197. D'après le calcul tel qu'il est indiqué, on obtiendrait 3,20 0/0 d'alumine, ce qui est assez voisin de la vérité; mais ce calcul suppose l'existence de phosphates neutres, pendant que ces phosphates, obtenus par l'ammoniaque, sont beaucoup plus basiques.

En effet, l'analyse du précipité a donné :

Acide phosphorique.....	0,0584	} 0,1197
Sesquioxyde de fer.....	0,0228	
Alumine et autres.....	0,0385	

Soit 3,85 0/0, chiffre trop fort, parce que le précipité contient du manganèse, de la magnésie et des sulfates.

Le rapport de l'équivalent de l'acide phosphorique à celui des sesquioxides réunis, serait, dans le cas actuel, de 0,800 environ, chiffre qui s'accorde avec les expériences synthétiques.

Je pourrais multiplier ces exemples, mais cela serait sans utilité; j'ai seulement voulu indiquer avec quel soin j'ai procédé au contrôle des méthodes que j'ai critiquées.

35. Méthode oxalique. — J'ai toujours trouvé une concordance parfaite entre les résultats de cette méthode et ceux de la méthode nouvelle (à la soude).

Ainsi, dans le même phosphate, on a trouvé 3,26 par la méthode oxalique. Cette différence est de l'ordre des erreurs d'observation et, en comparant de nombreuses expériences sur des phosphates de nature très variée, on reconnaît qu'elle a lieu aussi souvent dans un sens que dans l'autre; mais l'écart est toujours très faible. Les deux méthodes sont donc équivalentes comme exactitude; l'exécution de la méthode oxalique est beaucoup plus laborieuse et plus délicate.

Conclusion. — J'ai cherché, autant qu'il était en moi, à ne laisser d'incertitude sur aucun point qui pût avoir quelque influence sur les résultats analytiques. On voudra donc bien me pardonner d'être entré dans certains détails dont l'importance peut d'abord paraître minime. J'y ai été amené par l'étude approfondie des réactions mises en œuvre, et il y aurait eu peut-être quelque inconvénient à les laisser dans l'ombre.

J'ai travaillé dans le but d'amener l'accord entre les analyses des chimistes, dont les divergences actuelles sont très fâcheuses à tous égards. Il fallait pour cela mettre en évidence les causes d'erreur. J'espère que mon travail contribuera à atteindre le résultat cherché, et ce sera pour moi une grande satisfaction.

N° 35. — Sur les altérations spontanées du lait et sur celles que la cuisson lui fait subir; par M. A. BÉCHAMP.

II. — Les microzymas et les altérations spontanées du lait.

Les anciens croyaient que le lait s'agrippait et se caillait spontanément, de même qu'ils croyaient à l'altérabilité spontanée de toutes les matières animales et végétales et j'ai montré plus haut comment, en 1857 encore, les savants, généralisant l'antique croyance, admettaient sans difficulté que toutes les matières organiques, y compris le sucre de canne, étaient spontanément altérables dans certaines circonstances.

Comment donc ces croyances ont-elles été abandonnées pour la croyance contraire ? c'est-à-dire comment en est-on venu à affirmer l'inaltérabilité naturelle de toutes les matières organiques végétales et animales, y compris le lait, pour soutenir la nécessité des germes de l'air pour procurer leur altération et leur destruction ?

La réponse mérite d'autant plus grande attention qu'elle importe à la solution du problème que j'ai en vue et que, pour ma part, je tiens pour résolu depuis plus de trente ans. Je rappelle donc qu'en 1858, M. Pasteur professait avec tout le monde la croyance à l'altérabilité spontanée de la matière organique en général, celle du lait en particulier ; il y croyait si bien que, pouvant choisir entre l'hypothèse des germes de l'air et l'hypothèse de la génération spontanée pour expliquer l'origine de son ferment lactique, de la levure de bière et des vibrions, il choisit la génération spontanée. Et il faisait ce choix dans le temps même que je démontrerais la nécessité de l'existence de germes de moisissures dans l'air, c'est-à-dire que je vérifiais l'hypothèse des germes dans le sens que j'ai indiqué. Pour rendre justice à qui le mérite, il convient de remarquer aussi comment, tandis que Fremy voyait le ferment lactique dans le fromage altéré, M. Pasteur l'y faisait naître par génération spontanée.

Je rappelle aussi que mes expériences sur l'altération du lait créosoté et sur la craie sont contemporaines de celles qui ont précédé ou suivi la publication du mémoire de 1857 sur l'intervention du sucre de canne par les moisissures. J'allais en publier les résultats lorsque j'en fus détourné par deux motifs sérieux. Le premier, c'est que, dans une expérience sur le lait créosoté, que j'avais laissé plus longtemps à l'étuve, des bactéries étaient apparues après la coagulation, malgré la créosote, ce qui me surprit étrangement. Le second, c'est que M. Pasteur, vers 1860, venait de publier des expériences sur le lait qui me déconcertèrent ; je ne voulus rien hasarder et moins encore quand il eut publié, en 1862, son mémoire « *sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère* » (1), où se trouvaient détaillées ses expériences sur l'urine et sur le lait, dont il attribuait maintenant les altérations aux germes de l'air, les tenant pour naturellement inaltérables sans eux.

Que s'était-il donc passé entre 1858 et 1862 pour que M. Pasteur renonçât ainsi à ses croyances d'autrefois ? Il avait simplement refait mes expériences et s'était convaincu qu'il avait eu tort de

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 64, p. 5.

croire à la génération spontanée ! de sorte que, lorsque Pouchet eut de nouveau soulevé la question des générations spontanées, il se posa résolument en adversaire de l'hétérogénie, admettant la panspermie atmosphérique dans le sens même où Spallanzani l'avait admise au siècle dernier, combattant Pouchet par les mêmes armes dont celui-là s'était servi contre Needham ; expliquant par les *germes de l'air* ce qu'il avait expliqué par l'altération et la génération spontanées, c'est-à-dire à la fois la naissance des infusoires et des ferments et les altérations spontanées de toutes les matières organiques, ne distinguant pas entre les principes immédiats et les matières organisées, entre une solution de sucre de canne et le lait sous ce rapport.

Il convient de faire observer que Pouchet n'avait pas négligé de se préoccuper des *germes* et, précisément en 1860, il prétendit démontrer « victorieusement » que l'abondance des germes « dont on parle toujours, mais qu'on n'expose jamais, n'existe nullement dans l'air ». M. Pasteur, au contraire, qui a répété les recherches de Pouchet, mais par un autre moyen, assura « qu'ils appartiennent sans conteste à des espèces fort nombreuses ». Il est nécessaire de remarquer que les deux savants cherchaient surtout à découvrir dans l'air des spores et des œufs d'infusoires. Pouchet disait n'avoir pas découvert une seule spore, un seul œuf dans 1,000 litres d'air, et M. Pasteur, de son côté, assurait qu'il n'est pas possible d'affirmer qu'on a sous les yeux une spore ou un œuf, se bornant à déclarer « que ces corpuscules sont *évidemment organisés* et ressemblent de tout point *aux germes* des organismes les plus inférieurs ». C'est dans ces termes vagues que la croyance aux germines de l'air s'est propagée. Quant à ce que j'ai découvert et nommé microzymas dans l'air ambiant, dans les roches calcaires, etc., ni Pouchet ni M. Pasteur n'en font mention, et, cependant, c'est par milliards qu'on pourrait les compter, à certains moments, dans les poussières de 1,000 litres de l'air des grandes villes.

Voyons maintenant l'application de la nouvelle manière de voir de M. Pasteur aux altérations du lait.

La cause des altérations du lait non cuit, selon M. Pasteur. — Pour l'intelligence de ce que je vais rappeler, il faut se souvenir qu'en 1858 on considérait le lait comme un pur mélange physico-chimique de caséine dissoute, de sucre de lait, de certains sels et de beurre émulsionné. On croyait aussi que l'acide lactique exerçait une action coagulante spécifique sur la caséine de ce lait. M. Pasteur, avec tout le monde, croyait tout cela. Cela posé, voici

son explication par les germes de l'air de la coagulation du lait de vache, la seule espèce de lait dont il s'agit ici.

Ayant rappelé la coagulation du lait par la présure, sans acidification, M. Pasteur continue comme ceci :

« Il y a, d'autre part, la coagulation du lait sous l'influence de l'acide lactique. Lorsque le lait frais, non bouilli, est abandonné au contact de l'air, la coagulation est due le plus souvent à cette seconde cause (à l'acide lactique). Quant à l'acidité elle-même, elle est occasionnée par le développement de ferments végétaux, particulièrement le ferment lactique, qui transforment le sucre de lait en acide lactique ou en d'autres acides... (1). »

C'est tout : mais je relève tout de suite quelques assertions remarquables dans ces quelques lignes.

La *première*, c'est que la coagulation est due seulement « le plus souvent » à l'acidité ; ce qui veut dire que le lait frais pourrait se cailler sans s'aigrir. La *seconde*, que le lait aigri doit son acidité à « l'acide lactique ou à d'autres acides » ; ce qui signifie que l'acide lactique pourrait ne pas apparaître dans le lait qui s'aigrit. La *troisième*, c'est que M. Pasteur a cru nécessaire d'ajouter à « lait frais » le qualificatif de « lait non bouilli ». Nous verrons plus loin l'importance de ces remarques.

Pour tuer les germes que l'air est supposé introduire dans le lait, M. Pasteur le fit bouillir pour le conserver inaltéré en l'empêchant de produire des ferments. Or, le lait ayant été assez longtemps chauffé à l'ébullition a été abandonné dans l'air calciné, selon la méthode de Schwann et autres savants. Or, ce lait bouilli se cailla et, dans le caillé ou le sérum, M. Pasteur découvrit des vibrions d'une même espèce, « sans *bacterium termo* ni aucune autre production animale ou végétale ». Et il conclut ainsi : « Il n'est donc pas douteux, dit-il, que le lait s'est caillé sous l'influence de la vie de ces vibrions. » Le petit lait de l'expérience était aussi « alcalin que le lait frais » (2).

Je reviendrai, dans la troisième partie, sur cette expérience ; je ne la rapporte ici que pour signaler l'apparition des vibrions dans le lait bouilli, car elle prouve que M. Pasteur n'a pas vu de ces infusoires dans le lait frais aigri et caillé.

Ce sont ces expériences qui me déconcertèrent, car, dans mes expériences sur l'altération du lait créosoté, au moment où la coagulation était accomplie, je n'avais aperçu ni ferments végétaux, ni

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 64, p. 60.

(2) *Ibid.*, p. 58.

aucun ferment connu, mais, après quelques jours, des bactéries. J'ai fait beaucoup d'expériences pour découvrir la cause du désaccord, pour m'assurer que je ne me trompais pas et pour découvrir l'origine des bactéries du lait frais caillé et du lait bouilli caillé de l'expérience de M. Pasteur, de façon que c'est seulement en 1865 que j'annonçai le premier résultat de mes recherches et, en 1873, les résultats complets.

Le mémoire de 1873 a été publié sous ce titre :

Sur les microzymas normaux du lait comme cause de la coagulation spontanée et de la fermentation alcoolique, acétique et lactique de ce liquide (1).

Il a été suivi d'un autre qui était intitulé :

Sur l'alcool et l'acide acétique normaux du lait, comme produits de la fonction des microzymas (2).

Je réunis ici ces deux mémoires, qui n'ont encore paru que dans les *Comptes rendus*, mais en y ajoutant les éclaircissements devenus nécessaires et quelques faits nouveaux. Voici le début du premier mémoire :

« La cause de la coagulation spontanée du lait, disais-je, n'est pas encore connue. Je me propose de démontrer que ce phénomène est déterminé par l'activité propre des microzymas que le lait contient normalement; c'est-à-dire que cette coagulation n'est pas causée par l'air, soit que celui-ci intervienne par son oxygène pour faire subir une altération à la caséine, comme le veut M. Liebig, soit par des germes de ferments. »

Avant d'entrer en matière, je rappelais les principaux faits que j'avais déjà publiés sur les microzymas, notamment le passage suivant d'une lettre à J.-B. Dumas, provoquée et publiée par lui (3) :

« La craie et le lait, disais-je, contiennent des êtres vivants déjà développés, fait qui, observé en lui-même, est prouvé par cet autre fait que la créosote (ou l'acide phénique) employée à dose non coagulante n'empêche pas le lait de se cailler plus tard, ni la craie de transformer, sans secours étrangers, le sucre et la fécule en alcool, acide acétique, acide lactique, etc. »

« Plus tard, j'ai appelé *microzymas* les êtres vivants de la craie, et je faisais pressentir qu'ils étaient le premier exemple d'une classe d'êtres semblables; plus tard encore, nous avons démontré, M. Estor et moi, que les granulations moléculaires des animaux supérieurs sont de la classe des microzymas, lesquels sont suscep-

(1) *Comptes rendus*, t. 76, p. 654.

(2) *Ibid.*, p. 836.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 6, p. 48 (1865).

tibles, dans certaines circonstances, d'évoluer en bactéries. Les êtres vivants qu'en 1865 je signalais dans le lait sont précisément des microzymas capables, eux aussi, d'évoluer en bactéries. Cela posé, si les microzymas que l'on découvre dans le lait ne proviennent pas de l'atmosphère, quelle est leur origine et par quel mécanisme y arrivent-ils ? Essayons de le découvrir. »

Avant d'exposer, d'après le mémoire, comment j'ai matériellement mis en évidence l'existence des microzymas dans le lait, il est nécessaire de faire connaître l'expérience qui établit le fait de la coagulation du lait créosoté et les résultats de l'altération dans ces conditions.

Voici comment j'ai opéré pour établir que la coagulation du lait est spontanée et qu'elle est le fait de ses propres microzymas :

« J'ai fait arriver le lait d'une vache, au moment où on la trayait à l'heure accoutumée, dans un appareil très propre, contenant un peu d'eau créosotée, plein d'acide carbonique et traversé par un courant de ce gaz pendant qu'il se remplissait. Le lait coulait (du pis) dans l'appareil à l'aide d'un entonnoir muni d'un linge fin préalablement lavés à l'eau bouillante et créosotés. L'appareil ayant été transporté au laboratoire, le lait a été saturé d'acide carbonique ; lorsque le gaz a été totalement absorbable par la potasse caustique, l'air a été absolument intercepté et le système mis à l'étuve à 35-40°. Le surlendemain, le lait était caillé.

« L'expérience a été répétée plusieurs fois, toujours avec le même succès. Au moment où la coagulation est accomplie et que l'on distingue nettement le petit lait séparé du fromage et de la crème, il est impossible de découvrir autre chose d'organisé que les microzymas d'origine. Dans une expérience qui a duré quinze jours, il y avait des microzymas isolés, des microzymas articulés et des bactéries.

« Quels sont les produits qui accompagnent la coagulation du lait et quelle part revient à l'altération de la caséine dans le phénomène de la coagulation ? »

Il s'agissait, bien entendu, de la coagulation malgré la créosote !

Naturellement, j'ai recherché l'acide lactique dans le lait aigri et caillé dans les conditions de l'expérience et à l'abri absolu de l'oxygène. Et l'acide lactique a été produit comme dans les conditions ordinaires.

Mais, de l'activité connue des microzymas en général, j'ai conclu que le lait caillé devait, en outre, contenir de l'alcool et de l'acide acétique ; ce que, en effet, j'ai démontré. Enfin, si les microzymas laiteux, pendant l'aigrissement et la coagulation produisent ces

deux derniers composés, pourquoi n'en produiraient-ils pas dans la glande même ?

J'ai donc cherché l'alcool et l'acide acétique dans le lait, au moment même de la traite, et je les y ai découverts. Enfin, pour donner à ce fait sa véritable signification, j'ai recherché ces deux composés dans le lait d'ânesse, un lait que, plus tard, j'ai démontré dépourvu de caséine ; ils y existent également, de façon qu'il est permis de généraliser et de dire que toutes les espèces de laits recélant des microzymas contiennent de l'alcool et de l'acide acétique.

Il me parait inutile de donner le détail de cette recherche, mais je dois dire que j'ai apporté le plus grand soin à démontrer que l'alcool était l'éthylique et que l'acide acétique isolé ne contenait aucune trace d'acides supérieurs, soit qu'il provint du lait caillé, soit du lait frais.

Les quantités d'alcool et d'acide acétique, ainsi que le rapport de l'un à l'autre, sont variables, dans le lait frais, d'une vache et d'une traite à l'autre, ce qui semble prouver qu'ils prennent naissance dans la glande même ; mais leur présence y est constante, la quantité d'alcool étant généralement supérieure à celle de l'acide acétique. D'un autre côté, il résulte d'une expérience jusqu'ici unique que le lait d'ânesse contient bien plus d'alcool que celui de vache.

Ces déterminations étaient nécessaires pour pouvoir affirmer que ces deux composés se forment pendant l'altération du lait ; j'ai mis hors de doute que l'alcool et l'acide acétique sont plus abondants dans le lait caillé. Cela résulte des déterminations suivantes :

Alcool et acide acétique dans le lait de vache (par litre).

Alcool.....	0,224 ^{gr}	0,205 ^{gr}	0,021 ^{gr}	0,036 ^{gr}
Acide acétique.....	0,060	0,065	0,141	0,441

Alcool et acide acétique dans le lait caillé (par litre).

	Trois jours après la coagulation.	Quinze jours après la coagulation.
Alcool.....	0,203 ^{gr}	0,283 ^{gr}
Acide acétique.....	0,282	0,467

J'ajoute, pour mémoire, les mêmes dosages dans le lait d'ânesse frais, par litre :

Alcool.....	1,042 ^{gr}
Acide acétique.....	0,045

Dans le lait, après trois jours de coagulation, les microzymas étaient encore normaux, c'est-à-dire avaient l'apparence d'une petite sphère ; ils étaient en voie d'évolution après quinze jours de coagulation et partiellement transformés en bactéries.

Dans mon mémoire, je faisais remarquer que l'acide acétique, extrait du lait frais ou du lait aigri qui s'était caillé, était tellement pur que l'acétate de soude qui en provenait cristallisait jusqu'à la dernière goutte.

Il m'avait paru intéressant de rechercher l'alcool et l'acide acétique dans la coagulation physiologique du lait dans la digestion, par exemple dans le lait coagulé des caillottes d'agneaux. Il a suffi du contenu du quatrième estomac de deux agneaux pour les découvrir, mais, outre l'acide acétique, il y avait un peu d'acide caproïque. J'ai constaté en même temps que dans le lait coagulé des caillottes, il existait un grand nombre de bactéries. Cette observation donnerait un grand intérêt à l'étude comparée de la coagulation spontanée du lait de brebis, de sa coagulation dans le quatrième estomac et de ce qui se passe avant qu'il y parvienne.

Et pour donner aux faits de la formation de l'alcool dans l'aigrissement et la coagulation du lait leur véritable signification, je disais :

« Ce qui me paraît ressortir avec le plus d'évidence de ce travail, c'est une grande généralisation. J'ai déjà montré l'alcool et l'acide acétique se produisant dans l'œuf que l'on brouille par de vives secousses (sans qu'on voie autre chose que les microzymas du vitellus) (1) ; dans le foie entier abandonné à lui-même (où apparaissent des bactéries), dans l'urine humaine (2), etc. Les microzymas de toute origine que j'ai étudiés, ceux de la craie et d'autres calcaires, ceux de l'atmosphère et de la poussière des rues, ceux des animaux et des végétaux, jouissent tous de la même aptitude à former l'alcool et l'acide acétique, non seulement avec les matières glucogènes, mais aussi avec des substances qui ne sauraient être converties en sucre... Dans les fruits qui mûrissent (3), ce sont les mêmes microzymas qui engendrent l'alcool et l'acide acétique qu'on y découvre si aisément, et qui s'y produisent en plus grande abondance si, en les meurtrissant, on rompt les cellules qui les contiennent pour les mettre plus immédiatement en contact avec les sucs ambiants. »

Je m'étais préoccupé aussi de ce que devenaient les matières

(1) *Comptes rendus*, t. 67, p. 523.

(2) *Ibid.*, t. 75, p. 1830.

(3) Les sorbes, les nèfles qui blottissent produisent beaucoup d'alcool.

albuminoïdes dans l'aigrissement et la coagulation spontanée du lait : et du fait que, dans le phénomène, il ne se produit pas d'acide gras supérieur à l'acétique, j'avais conclu qu'elles ne s'altéraient pas. Je disais :

« M. Liebig (et beaucoup de physiologistes à sa suite) fait jouer un grand rôle à l'altérabilité des matières albuminoïdes dans les phénomènes de fermentation, sans jamais spécifier scientifiquement en quoi consiste cette altérabilité. Cette doctrine du savant allemand, qui constitue la plus grande erreur physiologique et chimique que je connaisse, doit être combattue. » Alors, après avoir rappelé que, dans la fermentation spontanée des œufs, la matière albuminoïde reste inaltérée, j'annonçai que, dans l'aigrissement du lait, la caséine se retrouve intacte, ce qui me conduisit à découvrir la véritable caséine et à expliquer la formation du caillé sans avoir recours à l'hypothèse de la coagulation.

Voici maintenant comment j'en vins à découvrir l'origine des microzymas du lait : je rappelai d'abord le fait que la levure de bière, ajoutée à l'empois de fécule, s'y résout en microzymas par une sorte de fonte ou de résorption individuelle (1). C'est-à-dire que la cellule de levure de bière, ne trouvant pas réalisées les conditions de son existence dans l'empois, est dévorée par ses propres microzymas, lesquels deviennent libres dans l'empois fluidifié.

C'est là l'image de ce qui arrive aux cellules glandulaires de la glande mammaire, lorsque la sécrétion lactée s'y établit à l'époque de la parturition. Ces cellules glandulaires ne trouvent réalisées les conditions de leur existence que dans l'état de repos de la glande. Après la conception, un travail profond s'établit dans celle-ci qui lui fait acquérir la fonction à laquelle elle est destinée, de sécréter le lait ; mais celui-ci n'apparaît pas tout à coup. Avant le lait, apparaît le colostrum. Le changement de fonction de la glande accompli, celle-ci ne réalise plus les conditions d'existence des cellules glandulaires normales ; elles deviennent, comme c'est le cas de la cellule de la levure de bière dans l'empois, finement granuleuses, ce que l'on appelle globules ou cellules du colostrum. Ces globules finement granuleux, pendant que la fonction lactée s'établit de mieux en mieux et que le milieu qui les contient change de plus en plus, se fondent, se résorbent eux-mêmes ; alors les microzymas et les globules gras qu'ils contenaient deviennent libres. « Lorsque la fonction est bien établie, la formation et la fonte des globules sont, en quelque sorte, simultanées, de façon

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 23, p. 443.

que les témoins des globules formateurs du lait ne sont autres, hors de la mamelle, que les microzymas, les globules laiteux, quelques noyaux de cellules, et des débris de celles-ci. »

« Pour mettre en évidence les microzymas du lait, il suffit de délayer le lait récent dans cinq à six fois son volume d'eau créosotée, et de filtrer dans un endroit frais, à l'abri de la poussière. Le filtre retient une certaine quantité de matière insoluble et de globules gras. La matière détachée du filtre est successivement traitée par l'éther pour dissoudre le beurre, par une dissolution étendue au carbonate de soude pour éliminer un peu de caséine, enfin par l'eau distillée. Au microscope, sous un grossissement de 500 diamètres, on distingue alors très nettement les microzymas, avec leurs caractères habituels, mêlés de noyaux et de débris de cellules. »

Telle est l'expérience. On n'en a jamais contesté les faits ni les résultats ; mais on a objecté les germes de l'air de l'étable ; ensuite ceux qui adhéreraient aux pis, aux mains de la trayeuse, jusqu'à ceux qui auraient pénétré de l'air dans la mamelle même. C'étaient là, sans doute, des objections tirées d'un système préconçu, choses dont on parle toujours sans jamais les montrer. Comment, en effet, distinguer, au microscope même, un microzyma de l'air d'un microzyma du lait altéré ? Enfin, on a objecté que le lait ne se caille pas dans la mamelle, ce qui arriverait inmanquablement si le lait renfermait naturellement la cause de son altération.

C'est cette expérience et les conclusions que j'en ai déduites que je viens défendre, car tout y est fondamental ; car, à elle seule, elle renverse tout le système admis concernant la nature du lait, aussi bien que celui des *germes* de l'air pour en expliquer les altérations regardées auparavant comme spontanées. Le fait seul que le lait contient réellement une partie insoluble dans l'éther, dans une dissolution de carbonate de soude et dans l'eau devrait suffire à faire douter de la composition et constitution physique admises du lait, composition et constitution que l'on énonçait comme ceci, encore plus de dix ans après la publication de mon mémoire :

« *Le lait est une solution de sels minéraux divers, de sucre de lait et de caséine tenant en suspension des globules gras... une véritable émulsion* (1). » Cette définition est la même que celle d'un physiologiste micrographe, ainsi conçue : « Le lait est une émulsion dans laquelle la matière grasse, extrêmement divisée, nage, à l'état de globules, dans un sérum contenant le caséum, le

(1) M. DUCLAUX, *Conférences de la Société chimique* (1883-1886).

sucré et des sels en dissolution. L'inspection microscopique ne permet de voir que les particules de matière grasse, le caséum et le sucre de lait étant en dissolution échappent à ce mode d'investigation (1). »

En effet, à l'examen microscopique, sous un grossissement insuffisant, le lait donne bien l'impression d'un liquide d'une transparence parfaite, dans lequel nagent les globules laiteux. Je tenais la définition de Donné d'autant plus pour vraie que, sur la foi de Berzélius, je croyais que la caséine était une matière albuminoïde soluble comme l'albumine et coagulable comme elle dans certaines circonstances.

C'est en tenant pour vraie l'opinion de Berzélius concernant la caséine dans le lait, qu'on a cru que la coagulation du lait, c'était la coagulation de la caséine, laquelle, incoagulable par la chaleur, était supposée coagulable par les acides et, particulièrement, spécifiquement, par l'acide lactique, comme le blanc d'œuf l'est à la fois par la chaleur et par l'alcool. Voilà comment on en est venu à regarder la coagulation comme le phénomène principal de l'altération du lait, tandis qu'elle est secondaire et que, à proprement parler, il n'y a pas de coagulation, ainsi que je l'ai démontré autrefois et sur quoi il importe d'insister.

En effet, en analysant attentivement le phénomène dans les conditions de mon expérience, lesquelles éliminent à la fois et l'influence que l'on attribuait à l'oxygène et celle que j'avais d'abord attribuée aux germes de l'air, j'ai constaté que la coagulation succédait toujours à l'aigrissement, ne le précédant jamais. Cette remarque me fit douter de l'existence d'une caséine soluble libre dans le lait, caséine soluble qui se coagulerait pour former le caillé. En effet, la même année, dans une lettre à J.-B. Dumas, j'annonçai les premiers résultats de mon analyse des matières albuminoïdes du lait (2). Ce travail me conduisit à découvrir la véritable nature chimique et constitution histologique du lait. La caséine, loin d'être soluble, est naturellement insoluble, mais produisant avec les alcalis et la chaux des caséinates et bicaséinates solubles. Ce sont ces caséinates qu'on a pris pour la caséine soluble dans le lait et que l'on disait coagulables; de façon que le lait ne contient pas la caséine elle-même, pas plus que telle eau sulfatée ne contient l'acide sulfurique. Bref, le lait contient la caséine comme telle autre liqueur peut contenir un sel soluble à acide insoluble; et de même qu'on

(1) Donné, *Cours de microscopie*, 1844, p. 344-360.

(2) M. Dumas, *Sur l'isomérisie dans les matières albuminoïdes*
77, p. 1535.

peut précipiter cet acide par un acide approprié, de même aussi la caséine, sans qu'on ait le droit de dire que la précipitation de celle-ci est une coagulation. J'ai donné de ce fait une démonstration saisissante que voici : Pour précipiter du lait d'une vache normande la totalité de la caséine, il avait fallu ajouter peu à peu 2^{cc},9 d'acide acétique monohydraté à 1 litre de ce lait ; or, j'avais pu ajouter près de la moitié de l'acide sans que le tournesol en fut influencé plus qu'il ne l'était par le lait lui-même et sans qu'il se précipitât une trace de caséine, le lait restant parfaitement liquide. Ce n'est que pendant l'addition de la seconde moitié de l'acide que le tournesol vire au rouge vineux, toujours sans coagulation, je veux dire sans précipitation de caséine ; mais lorsqu'après l'addition des dernières gouttes le tournesol vira tout à coup au rouge pelure d'oignon, la caséine se précipita aussi tout à coup en gros flocons. Cela ne rappelle-t-il pas la saturation de la solution d'un carbonate neutre par un acide ? Et pour cette expérience on peut remplacer l'acide acétique par le lactique, lequel coagule si peu la caséine que, comme l'acide acétique, il est l'un de ses dissolvants (1).

C'est donc à tort qu'après Berzélius on soutient encore que les acides et surtout le lactique coagulent la caséine.

Il résulte de ces faits que la prétendue coagulation de la caséine n'est pas le phénomène principal de l'altération spontanée du lait frais ; c'est, au contraire, l'*aigrissement*, la fermentation qui constitue le phénomène caractéristique ; ce que l'on appelle encore la coagulation du lait est un phénomène secondaire, de pure statique chimique, la précipitation lente de la caséine dans un milieu complexe, sous la forme du caillé, par les acides acétique et lactique de la fermentation.

Considéré en soi, l'aigrissement est donc essentiellement une

(1) Voir sur la nature chimique et la constitution histologique du lait, les notes et mémoires suivants :

Mémoire sur les matières albuminoïdes (*Recueil des savants étrangers*, t. 28, n° 3, p. 98-133).

Conférences de la Société chimique : sur le lait (1889-1892), p. 1 et 251.

Remarques sur le phénomène de coagulation (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 4, p. 181 ; 1890).

Remarques sur le phénomène de coagulation : la fibrine et la coagulation du sang (*Ibid.*, 3^e série, t. 5, p. 758).

Réponse à des remarques sur la communication précédente (*Ibid.*, 3^e série, t. 5, p. 769).

Sur la caséine et le phosphore organique de la caséine (*C. R.*, t. 117, p. 1085 ; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11-12, p. 152).

Voir aussi, *Microzymas et microbes : les altérations du lait*. Dentu, éditeur, 1894.

fermentation lactique, car l'acide lactique est le produit principal du phénomène s'accompagnant des productions de l'acide acétique et de l'alcool. Mais une fermentation lactique très particulière, sans dégagement apparent des gaz contrairement à ce qui arrive pour la fermentation lactique classique.

La caséine est si peu modifiée pendant l'aigrissement, de même que les autres matières albuminoïdes que, je l'ai dit, l'acide acétique n'est jamais accompagné d'acide butyrique, etc., ce qui aurait lieu si la caséine ou les autres albuminoïdes subissait le genre d'altération autrefois étudié par Ad. Wentz ; aussi peut-on facilement l'isoler pure, avec le même pouvoir rotatoire que celle du lait absolument frais, du caillé.

Démonstration directe que les germes de l'air n'interviennent pas dans l'aigrissement du lait. — Il importe de donner à cette démonstration toute l'ampleur qu'elle mérite, à cause de la vérification des principes posés dans la première partie de ce travail.

M. Pasteur expliquait l'aigrissement du lait frais par des ferments végétaux et par ce qu'il appela le ferment lactique, les uns et l'autre nés des *germes* de l'air. J'ai vainement cherché à vérifier cette assertion.

Dans mon expérience, lorsque je faisais l'examen microscopique aussitôt la coagulation accomplie, il m'était impossible d'y découvrir rien de semblable ; il n'y existait, soit dans le sérum, soit dans le caillé, que les microzymas. Naturellement, comme je l'ai dit, je me préoccupais beaucoup de l'assertion de M. Pasteur avec qui je ne voulais pas me trouver en contradiction : j'ai varié les expériences en diminuant ou augmentant les doses de créosote qui n'empêchent pas le lait de s'aigrir ; en laissant l'altération se produire au contact d'un volume limité d'air commun en vases clos ou au contact d'un volume illimité de cet air, et jamais le microscope, au moment où le lait était caillé, ne permit d'apercevoir autre chose que les microzymas. Enfin j'ai voulu voir si, par hasard, les choses ne se compliqueraient pas dans toutes ces circonstances en supprimant la créosote, c'est-à-dire en expérimentant comme M. Pasteur.

Eh bien, le lait a été recueilli à l'étable dans des vases simplement lavés à l'eau distillée et abandonné au contact de l'air commun. J'ai même abandonné le lait au libre contact de l'air dans des vases à précipités simplement recouverts d'une feuille de papier : le résultat a encore été le même ; au moment où la coagulation est accomplie, rien que des microzymas !

Et dans toutes ces expériences, la température a une influence accélératrice ou retardatrice, selon qu'elle s'élève vers 40° ou s'abaisse bien au-dessous : mais à l'inspection microscopique le résultat est le même.

Mais si l'influence retardatrice d'une basse température est telle que Donné a pu conserver le lait liquide pendant quinze jours dans la glace fondante, l'influence retardatrice de la créosote et d'autres agents antiseptiques peut être poussée beaucoup plus loin. Du lait créosoté comme pour l'expérience type a été abandonné à l'air libre, dans un vase à précipités simplement couvert d'un papier, sur une table du laboratoire. Après vingt-cinq jours, encore liquide ; je siphonne le lait, pour le séparer de la crème, dans un autre vase ; et malgré ce large contact de l'air, le lait est toujours liquide, et au tournesol pas plus acide qu'à l'origine. On met à l'étuve et douze heures après le lait était aigri et caillé. Après cela, plus d'un mois depuis le début, les microzymas avaient à peine changé de forme et à peine, dans quelques points de la masse, quelques microzymas en évolution.

Une semblable expérience a été singulièrement significative. Elle avait duré plusieurs semaines et, dans la crème séparée, à la surface, une efflorescence blanche d'un mycelium dont les filaments la pénétraient tellement qu'elle put être enlevée d'une seule pièce : eh bien, au-dessous le lait était parfaitement liquide, etc.

Pour réfuter l'objection relative aux *germes* adhérents aux trayons et aux mains de la trayeuse et, en bloc, celle des *germes* de l'air, j'ai recueilli le lait dans les étables, à Montpellier, à Lille, au Havre, à Paris, aussi bien qu'aux champs, au sommet du cap de la Hève ; même en ne prenant aucun soin particulier de propreté, les trayons et les mains de la trayeuse non lavés, le lait créosoté ne s'aigrit et ne se caille pas plus tôt, dans les mêmes conditions de température.

Voici, enfin, une expérience encore plus décisive :

C'est évident, si les microzymas laiteux sont l'unique cause du phénomène, le lait qui en est privé doit être inaltérable dans les conditions de l'expérience type.

La filtration du lait créosoté, à très basse température, permet d'en séparer à la fois les globules laiteux et les microzymas. Une dernière filtration sur un filtre garni de sulfate de baryte venant d'être précipité, fournit le liquide d'une limpidité parfaite. Cela posé, on a mis en expérience les liquides créosotés suivants, en vases clos, au contact d'un volume limité d'air commun.

A.	B.	C.
Mélange artificiel de :	Lait filtré limpide :	Le lait lui-même :
Sels.	Sels.	Sels.
Sucre de lait avec albumine.	Sucre de lait.	Sucre de lait.
Eau et créosote.	Caséine telle qu'elle existe dans le lait, etc.	Caséine, etc.
	Eau et créosote.	Globules et microzymas laiteux.
		Eau et créosote.

A et B ont été refiltrés au contact de l'air de l'étable où l'on trayait pendant que l'on créosotait le lait. Les trois liqueurs, au contact du même volume d'air commun, en vases clos, sont mis en même temps à l'étuve. Voici les résultats :

C trente-six à quarante-huit heures après était aigri et coagulé.

A et B n'avaient pas changé et se sont conservés limpides, on peut dire indéfiniment.

Les conditions expérimentales étaient les mêmes : donc si C s'est aigri et caillé ce n'est pas par les germes de l'air ; car si C s'altère dans les conditions où B et A restent inaltérés, c'est que C est une humeur, un mélange organique au sens physiologique, tandis que B et A le sont seulement au sens chimique. Il n'y a d'ailleurs aucune raison pour que l'influence de la créosote, pour tarir la fécondité des *germes*, s'exerce autrement sur C que sur A et B ; il y a, au contraire, une raison de plus pour que l'influence des *germes* soit plus sûrement annihilée dans le lait : c'est que celui-ci contient déjà des ferments, les microzymas, en activité, qui entravent l'activité de ceux que l'air peut apporter.

Mais une autre particularité, que j'ai depuis longtemps signalée, mérite la plus sérieuse attention. Cette particularité concerne le développement de bactéries dans le lait après l'aigrissement et la formation du caillé.

Du développement des bactéries à même le lait aigri et caillé. — C'est un fait certain et constant, au moment où le lait aigri s'est caillé, on n'aperçoit que des microzymas sous la forme de minuscules formes sphériques, soit que le lait ait été créosoté ou non, que l'air ait été absent ou non. Ce n'est que plusieurs jours après que des bactéries apparaissent, même quand on n'a pas préalablement créosoté. Ces bactéries n'apparaissent pas tout d'une pièce ; elles sont le résultat d'une évolution des microzymas, laquelle s'accomplit aussi bien en présence de la créosote à certaines doses, un peu plus lentement, ce qui permet de suivre les phases de l'évolution que voici : par prolifération le microzyma devient microzyma associé ou articulé en forme de 8 de chiffre, puis à 3, 4, 5, 6... articles, et les grains de ces chaînettes ou chapelets se confondant

sous une enveloppe commune, apparaissent comme des bâtonnets ou bactéries de longueur variable, qui paraissent de la même espèce. A un moment donné on peut apercevoir toutes ces formes à la fois, en même temps que le nombre des microzymas simples diminue, pour disparaître presque complètement.

L'influence retardatrice de la créosote et du phénol ne s'exercent pas également sur l'altération et sur l'évolution vibronnienne des microzymas. En voici quelques exemples significatifs : il s'agit d'expériences en ballons scellés, pour lesquelles la température de l'étuve a varié de 25-30° à 40°, et avec le lait d'une même traite.

I. *Une goutte de phénol par 100 centimètres cubes de lait.* — Coagulation seulement dans le cours du troisième jour. Microzymas non évolués.

II. *Trois gouttes de phénol par 100 centimètres cubes.* — Coagulation après le sixième jour. Pas de bactéries ou vibrions, rien que des microzymas et un petit nombre de microzymas en 8.

III. *Cinq gouttes de phénol par 100 centimètres cubes.* — Caillé le onzième jour. Il n'y a plus que peu de microzymas en 8, mais une foule de bactéries, parmi lesquelles de très longues, comme celles qu'on appelle léptothrix.

IV. *Huit gouttes de phénol par 100 centimètres cubes.* — Le 12^e jour non caillé. Examiné sans attendre la coagulation. Aigrissement peu prononcé, le tournesol passe seulement au rouge vineux. Beaucoup de microzymes libres normaux, microzymas en 8 et en chapelets de 3, 4, 5, 6... Pas de bactéries.

V. *Dix gouttes d'acide phénique par 100 centimètres cubes.* — Caillé vingt-trois jours après. Microzymas en foule, très ténus. En quelques points de la masse, des microzymas en 8 et des chapelets de microzymas, pas une bactérie.

Remarque. — Dans les cinq expériences, après la coagulation, la crème se retrouvait à la surface, au-dessus du petit lait, avec son aspect ordinaire un peu grumeleux. Dans toutes, le caillé était très acide, rougissant le papier du tournesol en nuance pelure d'oignon. Il n'en est pas de même dans les suivantes.

VI. *Douze gouttes de phénol par 100 centimètres cubes.* — Après soixante-douze jours, le lait n'était point caillé, un léger dépôt au fond du vase; la partie liquide, à peine laiteuse, est peu acide; la crème a disparu; à sa place une couche huileuse. Pas de bactéries, pas même de microzymas en 8, rien que des microzymas très ténus.

VII, VIII, IX. *Quatorze, seize, dix-huit gouttes de phénol par 100 centimètres cubes.* — Les apparences sont les mêmes que

pour VI. La dernière, après cinq mois, pas de coagulation ; dans le dépôt il y a comme des débris membraneux des globules de la crème disparus. La couche huileuse remplaçant la crème est, comme pour VI, depuis longtemps séparée. Le papier de tournesol vire au rouge vineux, un peu plus que le lait à l'origine. Pas de bactéries dans aucune, ni autre forme que les microzymas très ténus.

J'ajoute que, dans aucune de ces expériences, il ne s'est dégagé de gaz ; l'air laissé au contact avait perdu de son oxygène, ou l'avait-il perdu tout entier, car, dans les dernières, au lieu de dégagement, il y avait plutôt absorption.

Ces expériences, que j'ai entreprises pour déterminer à quelle dose le phénol agirait sur les microzymas du lait, comme il agit sur ceux de l'atmosphère ambiante, constituent la confirmation des principes posés dans la *première partie* de ce travail, en même temps que le développement de l'expérience de 1873 concernant la naissance et le développement des bactéries à même le lait aigri et caillé.

En *premier lieu*, elles montrent clairement que l'influence du phénol, aux températures indiquées, s'exerce inégalement, selon les doses, sur le mode de l'altération du lait et sur l'évolution bactérienne des microzymas de ce lait, et en *second lieu*, qu'il y a une certaine relation entre l'état évolutif des microzymas et le genre d'altération subi par le lait. Essayons de mettre cela en lumière pour en déduire les conséquences.

L'ensemble des expériences se divise manifestement en deux groupes bien tranchés : le groupe de celles où l'évolution des microzymas se produit, et le groupe de celles où cette évolution ne se produit pas.

Premier groupe. — Là se manifeste l'influence des doses croissantes du phénol.

A la plus petite dose (1 goutte par 100^{cc}), l'aigrissement et le caillé se produisent comme sans addition, un peu retardés seulement. Les microzymas se découvrent seuls, mais plus visibles que dans le lait au moment de la traite. Disons que l'évolution n'a pas eu le temps de se manifester.

A dose triple, la formation du caillé, conséquence de l'aigrissement, se produit deux fois plus tard : l'évolution des microzymas a commencé ; il y a déjà des microzymas en 8, mais pas trace de bactéries.

A dose quintuple, la formation du caillé, suite de l'aigrissement, se produit presque quatre fois plus tard. L'évolution complète a eu

le temps de s'accomplir; il n'y a plus que peu de microzymas en 8, plus de chapelets de microzymas, les bactéries pleinement développées, d'une seule espèce en apparence et de plusieurs longueurs.

A dose octuple, en examinant l'expérience un jour après la précédente, avant la formation du caillé, il se trouva que l'aigrissement était peu avancé, et il y avait encore des microzymas non évolués, des microzymas en 8 et des chapelets, mais point de bactéries. Disons que la dose de phénol a retardé l'aigrissement en même temps que l'évolution.

A dose décuple, la formation du caillé s'est produite huit fois moins vite et l'évolution a encore été retardée; il y avait foule de microzymas non évolués, peu de microzymas en 8 et de chapelets; point de bactéries.

Second groupe. — Là se manifeste avec évidence le fait que le phénol, à dose plus que décuple, arrête complètement l'évolution des microzymas.

En effet, dans toutes les expériences de ce groupe, les microzymas sont restés avec leur apparence et leur ténuité ordinaires. En même temps, le caillé des expériences du premier groupe ne s'est pas formé, parce que l'aigrissement n'y est pas devenu suffisant, même après cinq mois. Mais les microzymas n'ont pas moins agi pour altérer le lait. Seulement l'altération a été d'un autre genre, ayant porté jusque sur les globules laiteux de la crème qui ont été complètement détruits et leur beurre mis en liberté. Je reviendrai, dans la troisième partie, sur les altérations du lait sous l'influence du phénol aux doses qui empêchent l'évolution des microzymas laiteux.

Les relations que je signalais comme résultant des expériences sont donc certaines. Lorsque les doses de phénol permettent l'évolution bactérienne des microzymas, l'aigrissement et la formation consécutive du caillé ont lieu, mais dans des temps variables avec les doses. Au contraire, les doses de phénol qui empêchent l'évolution, empêchent aussi l'acidification d'être suffisante pour déterminer la formation du caillé, comme si l'abondance de l'agent antiseptique qui empêche l'évolution, empêchait aussi le changement de fonction qui produit l'aigrissement.

Enfin, il résulte de ces expériences, que, pour empêcher les microzymas du lait de donner des bactéries ou telle autre forme évolutive, il faut au moins dix à douze fois plus de phénol ou de créosote que pour empêcher les *germes* (spores, conidies, microzymas) de l'air de donner des moisissures ou des infusoires, ce qui me conduit à faire une remarque générale que voici et qui mérite la plus sérieuse attention :

Les dissolutions des principes immédiats les plus divers exposées au contact de l'air commun, sous volume limité ou illimité, laissent, en s'altérant, apparaître des ferments quelconques, variables selon la nature du mélange — mucédinées, ferments cellulaires, vibronaires — produits par les spores, les conidies, les microzymas des poussières de cet air. Au contraire, *dans le lait on ne voit jamais que les microzymas, les formes variées de leur évolution vibronnienne et les bactéries*. Et cette remarque se déduit également des observations de M. Pasteur; quand, opérant au contact de l'air, il employait le mélange de craie et de bouillon de levure sucré pour préparer son ferment lactique, il obtenait le plus souvent plusieurs fermentations parallèles, parce qu'en même temps que le ferment lactique, d'autres ferments prenaient naissance. Mais s'il prenait le ferment lactique dans une fermentation lactique classique, obtenue avec le fromage et la craie, pour le semer dans le bouillon de levure sucré, la fermentation était uniquement lactique, parce que le ferment avait pour origine à la fois les microzymas du lait et ceux de la craie, non les germes de l'air.

Il faut donc conclure, non seulement que le lait s'aigrit et se caille de lui-même, comme le disait Macquer au siècle dernier, mais que des bactéries naissent, à même sa substance, des microzymas laiteux, qui sont le ferment de son aigrissement.

Les phénomènes que les expériences précédentes ont mis en évidence, et spécialement l'évolution bactérienne des microzymas laiteux, même en présence des doses de phénol et de créosote qui empêchent la naissance de ces bactéries des *germes* de l'air, sont fonction de la température, du temps et de la dose de l'agent antiseptique. Ils sont tellement fonction de la température et de cette dose que, si la température est trop basse et la dose de phénol ou de créosote convenable, les bactéries n'apparaissent point; et que si la température est comprise entre 30 et 40° et la dose de phénol suffisante, elles n'apparaissent pas non plus. Cependant, dans des conditions égales de température, que l'évolution bactérienne des microzymas se manifeste ou non, l'altération ne se produit pas moins, quoique ralentie et différente, selon les cas. C'est ce qui rend l'étude attentive du rôle des agents antiseptiques, si intéressante et digne d'attention. Depuis qu'en 1857 j'ai fait connaître ce rôle ignoré, on a admis qu'ils tuent les germes, et c'est une erreur que j'ai d'abord partagée. En réalité, ils empêchent l'altération des principes immédiats, non pas en tuant les microzymas de l'air, les *germes*, comme on dit, mais en tarissant leur multiplication et leur évolution dans les expériences au contact d'un petit volume

d'air; mais si l'on fait intervenir un grand volume d'air, c'est-à-dire une grande quantité de ces microzymas, la créosote à dose suffisante empêchera leur évolution sans empêcher leur activité transformatrice personnelle de se manifester. C'est précisément ce qui arrive pour le lait; s'il ne contenait qu'un petit nombre de microzymas dans un volume donné, la créosote tarissant leur fécondité et exerçant son influence retardatrice, ils ne produiraient qu'un effet correspondant à leur nombre, insignifiant et non perceptible; mais ils y existent innombrables, et même une forte dose de phénol, celle qui tarit leur évolution, ne les empêche pas de manifester leur activité transformatrice d'une façon particulière, différente de celles qu'ils possèdent quand ils peuvent évoluer.

Voici quelques expériences à l'appui de ces remarques :

De l'influence du phénol, de l'éther, du chloroforme et du bichlorure de mercure sur l'altération du lait aux températures ordinaires. — Ces expériences ont été faites, soit avec le lait de la traite totale, c'est-à-dire avec le lait moyen, soit avec le lait des fractions successives de la même traite, depuis la première jusqu'à la dernière, afin de faire voir qu'il n'y a pas de différence et que, par suite, c'est gratuitement qu'on admet une pénétration des germes de l'air dans les conduits des trayons.

Dans toutes les expériences, un petit volume d'air commun était laissé au contact de la préparation.

Phénol (5 gouttes pour 100^{cc}) — Du 10 octobre au 1^{er} décembre, non caillé. Le 26 décembre caillé; le 3 février de l'année suivante, comme au 26 décembre, rien que microzymas. A la même dose de phénol, à l'étuve, il y aurait eu des bactéries dans le caillé formé après quelques jours. Le caillé était très acide.

Au mois de janvier 1889, je prépare, avec les soins accoutumés, des laits phéniqués à 6, 8 et 12 gouttes.

Le lait à 6 gouttes est trouvé caillé seulement le 17 mai suivant;

Le lait à 8 gouttes est trouvé caillé seulement le 10 juin suivant;

Le lait à 12 gouttes commence à se cailler le 18 juin, il l'est complètement quelques jours plus tard.

Dans les trois cas, le caillé occupait tout le volume du lait écrémé situé au-dessous de la couche de crème.

Sans ouvrir les vases, on abandonne les expériences à elles-mêmes et, le 10 novembre 1890, je constate ce qui suit :

Le caillé a diminué de moitié dans l'expérience à 6 gouttes;

Le caillé a diminué de près d'un tiers dans l'expérience à 8 gouttes;

Le caillé a diminué de moins d'un tiers dans l'expérience à 12 gouttes.

J'ai laissé continuer l'altération et deux ans après le caillé avait à peu près complètement disparu. Je dirai dans la troisième partie en quoi consiste l'altération finale; ce qu'il importe de dire ici c'est que le phénomène s'accomplit sans dégagement de gaz et sans aigrissement, les liqueurs faisant virer le tournesol seulement au rouge vineux ou ne l'affectant pas plus que le lait de l'expérience. Quant aux microzymas, ils s'étaient, dans l'opération à 6 gouttes, conservés normaux, quelques-uns un peu allongés; il y avait aussi de rares petites bactéries; mais dans les deux autres les microzymas étaient normaux sans trace de bactéries. Notons aussi que l'odeur des produits était celle du lait qui commence à s'altérer.

Je mets enfin sous les yeux de la Société une expérience de la même époque, de lait phéniqué à 20 gouttes, où après sept années la moitié environ du caillé subsiste encore.

Éther. — Le lait, au moment de la traite, a été mêlé, par une douce agitation, avec un volume d'éther égal au sien. Après trente-six à quarante-huit heures, la crème éthérée (1) étant séparée, il y a au-dessous une colonne liquide de lait écrémé saturé d'éther, qui reste liquide pendant plusieurs mois, sans altération apparente. Par exemple, une expérience préparée en avril, après avoir subi les chaleurs de l'été, ne se trouva caillée qu'en septembre. Dans ces sortes d'expériences le caillé disparaît aussi après un, deux ou trois ans. Et là aussi le caillé se forme et disparaît sans aigrissement et sans dégagement de gaz. Quant aux microzymas, ils se retrouvent normaux durant toutes les phases du phénomène; les globules laiteux gonflés d'éther aussi se conservent longtemps dans la crème éthérée. Mais, dans un cas, ils ont disparu rapidement, ne laissant pour trace que leurs enveloppes.

Chloroforme. — Les expériences ont été préparées un 3 janvier avec le lait de la portion moyenne de la traite, dans les proportions suivantes : 0^{sr},35, 0^{sr},70, 1^{sr},35 de chloroforme pour 180 centimètres cubes de lait. Température, celle du laboratoire.

Voici l'état des expériences au 24 mars suivant :

Le lait à 0^{sr},35 est totalement caillé avec aigrissement complet; les microzymas sont normaux d'apparence, sauf un petit nombre qui se sont allongés.

(1) Voir seconde conférence sur les laits [*Conférences de la Société chimique* (1892)].

Lait à 0^{sr},70 : Il est complètement caillé et rougit faiblement le tournesol. Les microzymas d'apparence normale.

Lait à 1^{sr},95 : Il est encore presque complètement liquide ; au tournesol, rouge vineux ; microzymas non modifiés. La coagulation a été complète quelques jours après.

Les deux dernières expériences sont conservées ; après quatre années, le coagulum y était presque complètement dissous. J'y reviendrai dans la troisième partie.

Bichlorure de mercure. — 180 centimètres cubes du même lait sont additionnés de 0^{sr},40 de sublimé. Trois mois après le lait est encore liquide, n'affectant le tournesol qu'à la manière du lait frais, les microzymas normaux de forme. Il s'est trouvé caillé quelques semaines plus tard sans s'être aigri.

Après quatre ans le caillé n'avait pas encore été complètement dissous. Il y eut réduction métallique du bichlorure de mercure.

Telles sont les expériences qui vérifient, complètement et étendent les conséquences du mémoire de 1873. La présence matérielle des microzymas dans le lait était dès lors indéniable, puisque j'avais appris à les isoler. Il faut noter que si, auparavant, M. Pasteur, ni aucun des savants qui se sont occupés du lait et de son altération, après lui, ne les avaient aperçus ni signalés ou soupçonnés, on a fini, cependant, dans ces derniers temps, par les apercevoir et même à les compter par milliers, par centaines de mille et par millions dans un centimètre cube de lait. Mais ces microzymas, que l'on sait apercevoir enfin, on les qualifie indifféremment de *germes* et de microbes. Les *germes* de ces germes ou microbes, sont toujours dits avoir pour origine les *germes* de l'air des étables. On ne le prouve pas, mais on s'en tient pour assuré, car c'est un dogme admis que le lait est naturellement inaltérable. Dans la troisième partie je montrerai comment la visibilité des microzymas laiteux devient de plus en plus facile à mesure qu'on s'éloigne du moment de la traite et qu'ainsi il n'y a rien que de très naturel dans le grand nombre que le lait en contient.

C'est ainsi que j'ai eu beau insister sur la démonstration que, soit avec les plus grands soins de propreté, soit sans aucun soin, avec addition de créosote ou sans cette addition, le lait ne se caillait jamais sans s'aigrir d'abord et que cet aigrissement était la suite d'une fermentation lactique, acétique et alcoolique sans dégagement de gaz, à laquelle les matières albuminoïdes ne prenaient point part, dont le ferment, toujours le même, était les microzymas seuls, avant toute apparition d'un autre ferment quelconque : ce

fut en vain. Après même qu'on eut appris à les apercevoir dans le lait frais, on persiste à leur chercher une origine atmosphérique. Il faut donc prouver autrement encore, car toute la question est là, que les poussières atmosphériques ne procurent pas l'aigrissement du lait. La preuve a été fournie par une très importante et très significative expérience de M. Pasteur. Je l'invoque d'autant plus volontiers qu'elle est de la date la plus rapprochée de celle où le célèbre savant renonça à la génération spontanée des ferments pour adopter la doctrine des germes dans le sens même où Spallanzani la professait et où la théorie microzymienne n'existait pas encore nettement formulée.

Démonstration par M. Pasteur que les poussières de l'air ne sont pour rien dans l'aigrissement du lait. — M. Pasteur fait bouillir le lait, sous pression pendant une minute ou deux, à 110°. Au contact de l'air calciné, disait-il, ce lait peut « rester indéfiniment à l'étuve sans donner lieu à la moindre production, moisissure ou infusoire quelconque, et conserver sa saveur, son odeur et toutes ses qualités. Seulement la crème, par oxydation directe se grumelle un peu (1) ». Dans le lait, ainsi préparé, qui « était resté sans altération depuis deux mois » en présence de l'air calciné, M. Pasteur fit passer « une portion d'une petite bourre d'amianté chargée des poussières en suspension dans l'air (2) ». Alors qu'arriva-t-il ?

Pendant deux à trois jours « le lait paraît intact » mais déjà à la fin du troisième jour une fermentation avec dégagement gazeux se manifeste ; huit jours après « le lait, sans être caillé, paraît éclaircir. Alors, en en ouvrant le ballon, du gaz en sortit avec force ». C'était un mélange où il n'y avait plus que peu d'oxygène et, avec l'azote, beaucoup d'acide carbonique et d'hydrogène. Quant au lait éclairci non caillé « il n'est pas acide, il a même un soupçon d'alcalinité ». Son odeur, sa saveur ont changé. La saveur d'abord douce fait « bientôt place à une autre, très désagréable qui a quelque chose d'amer et de poivré ». Et tandis qu'auparavant le lait chauffé à 100° ne se caillait pas, maintenant il se caille « en donnant un petit lait opaque ».

Mais quels sont les ferments ? Le voici, et c'est très intéressant :

Au microscope : « Une foule de petits articles souvent étranglés au milieu », ce que M. Pasteur appelle « la variété allongée du *Bacterium termo* » mais qui n'était probablement qu'une phase de

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 64, p. 61 ; 1862.

(2) *Ibid.*, p. 63.

l'évolution des microzymas de poussières; ces petits articles étaient « mêlés au *Vibrio lineola* de petite dimension ». En outre : « une foule d'articles d'un diamètre presque double, caractérisés par une espèce de tête sphérique à une extrémité. Leur nombre est au moins égal à celui des Bactériums et des vibrions et tous sans mouvements apparents (1) ».

Cette expérience répétée a donné « des résultats analogues », c'est-à-dire non identiques, car dans une de ces expériences, où le lait ne s'était pas aigri non plus, M. Pasteur découvrit « une foule de Bactériums et de vibrions très agiles » au lieu des mêmes infusoires sans mouvements apparents.

Telles sont les expériences et leurs résultats, exposés par M. Pasteur lui-même. Il faut les retenir, car ils vérifient absolument la réalité du fait, sur lequel j'insiste depuis si longtemps, que les germes de l'air ne sont *pour rien* dans l'aigrissement du lait. Les mêmes expériences vérifient également le fait que les bactéries qui apparaissent dans mes expériences, soit à l'abri de l'air ou à son contact, avec ou sans addition de créosote n'ont pas les germes de l'air pour origine.

Sur le *premier point*, il est constant que *le lait frais s'aigrit, et se caille ensuite, sans dégagement de gaz*, dans toutes les circonstances que j'ai énumérées.

Or, il est également constant, d'après M. Pasteur, que le lait ensemencé des poussières de l'air ne *s'aigrit point, ni ne se caille*, mais *dégage abondamment de l'acide carbonique et de l'hydrogène*, Et que l'on ne dise pas que M. Pasteur a ensemencé du lait bouilli, qu'il a considéré, à tort, comme inaltéré; car d'une part les matières albuminoïdes subsistent et, d'autre part, le sucre de lait n'a subi aucun changement. Rien n'aurait donc empêché le *germe* du ferment lactique, s'il avait existé dans les poussières ensemencées, de déterminer la fermentation lactique du lactose et l'aigrissement du lait.

Je ne prétends pas soutenir que les microzymas de la fermentation lactique (2) ne puissent pas exister dans l'air commun, puisqu'ils existent dans les poussières d'une foule de roches comme dans la craie; mais, comme tout autre microzyma, il peut n'y pas exister constamment. Au contraire, le microzyma laiteux, qui fonctionne comme ferment lactique dans le lait frais, existe constam-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 64, p. 64.

(2) Les ferments lactiques, y compris celui de M. Pasteur, sont des microzymas ou les résultats de leur évolution.

ment, nécessairement, comme élément anatomique dans le lait : voilà pourquoi le phénomène de l'aigrissement du lait frais est constant, inévitable dans les conditions de son existence naturelle hors de la mamelle. Si donc l'aigrissement du lait bouilli se produisait dans l'expérience de M. Pasteur, ce ne serait jamais qu'un accident, un hasard d'heureuse rencontre.

Sur le *second point*, il est également constant que les bactéries qui apparaissent dans l'aigrissement du lait frais, *sans dégagement de gaz*, sont toujours les mêmes, paraissent de la même espèce, précédées toujours des mêmes formes évolutives que j'ai signalées, quand on observe à temps ; et il en est ainsi, parce que ces formes évolutives et les bactéries qui leur succèdent ont pour origine unique les propres microzymas du lait. Au contraire, dans l'expérience de M. Pasteur, *sans aigrissement* du lait et avec *dégagement de gaz*, les vibrioniens sont toujours de *plusieurs formes*, d'espèces certainement différentes et variées, parce qu'ils ont pour origine les microzymas très divers, d'une infinité d'origines, des poussières atmosphériques.

Cette discussion et la démonstration qui en résulte est capitale. Elle intéresse non seulement la question de l'altérabilité naturelle du lait issu de la glande, mais celle de toutes les substances animales et végétales telles qu'on les retire des organismes vivants. Elle intéresse aussi la question des générations spontanées, en ce qu'elle met fin au conflit qui divisait Needham et Spallanzani au siècle dernier et divisa Pouchet et M. Pasteur il y a trente-cinq ans.

En résumé, le lait s'aigrit, s'altère spontanément et laisse apparaître des bactéries à même sa substance, parce qu'il est une *matière organique au sens physiologique* ; et ses microzymas sont l'unique cause de ces phénomènes. Les anciens avaient donc raison de croire à son altération spontanée, dont ils ne connaissaient ni le mécanisme, ni la cause. Mais, sous l'influence de certains agents, dits antiseptiques, les microzymas du lait, sans subir l'évolution vibrionnienne, peuvent, sans aigrissement et aussi sans *dégagement de gaz*, lui faire subir d'autres altérations qui intéressent surtout les matières albuminoïdes. Dans la troisième partie, je comparerai ces nouveaux genres d'altérations à ceux que lui fait subir la chaleur.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 JANVIER 1896.

Présidence de MM. RIBAN et BÉCHAMP, vice-présidents.

Sont nommés membres résidents :

M. QUILLARD, 2, rue Bossut, à Paris ;**M. HEILMANN** (Paul), 37, rue Claude-Bernard, à Paris.

Est proposé pour être membre non résident :

M. D. FOURNIER, chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille, présenté par **MM. KIENLEN** et **A. COMBES**.

M. RIBAN annonce que **M. Moissan** aurait voulu remercier aujourd'hui même la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en le nommant président; mais il avait pris, depuis six mois, l'engagement de faire une conférence devant la Société d'encouragement à l'industrie nationale, et il est obligé de tenir ce soir sa promesse.

M. RIBAN prie son vieux maître **M. Béchamp** de vouloir bien prendre la présidence ; ce qui a lieu.

M. THOMAS, en faisant réagir l'hypoazotide sur une dissolution chloroformique de perchlorure d'étain, a obtenu un corps auquel il attribue la formule $\text{SnOCl}^3.3\text{SnCl}^4.\text{Az}^3\text{O}^5$.

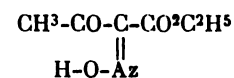
Réagissant sur le bromure d'étain SnBr^4 , il donne un corps analogue $3\text{SnOBr}.\text{SnO}^2.\text{Az}^3\text{O}^5$.

La réaction avec l'iode est moins nette. Il semble cependant à l'auteur que le corps ainsi obtenu peut être considéré comme correspondant à la formule $4\text{SnO}^2.\text{Az}^2\text{O}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$.

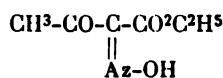
Tous ces corps sont facilement décomposables sous l'action de la chaleur, en donnant un résidu d'acide stannique. Le premier, $\text{SnOCl}^3.3\text{SnCl}^4.\text{Az}^3\text{O}^5$, donne naissance à un composé cristallisable

qui paraît identique à celui décrit par Hampe et dont la composition s'exprime par la formule $3\text{SnCl}^4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AzOCl}$.

M. Iovitchitch a étudié un isomère isonitrosé du butanonoate d'éthyle. Le corps qu'il a obtenu est différent de celui découvert par Victor Meyer, et l'auteur considère que ces deux corps sont des isomères stéréochimiques que l'on peut représenter en adoptant la notation de Hantzsch par les deux formules suivantes :



Dérivé de M. Victor Meyer.



Dérivé de M. Jovitchitch.

L'auteur a cherché les réactions qui distinguaient ces deux isomères, et il a étudié en particulier l'action du brome et de l'acide azotique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 36. — Appareil pour filtrer ou essorer les corps altérables à l'air; par M. TASSILLY.

Un grand nombre de corps ne peuvent être filtrés ou essorés en présence de l'air atmosphérique qui agit lui-même ou par l'acide carbonique qu'il contient.

Dans mes recherches sur les combinaisons halogénées neutres ou basiques des métaux alcalino-terreux, j'ai eu à manier des corps altérables par l'acide carbonique surtout en présence de l'eau.

Pour essorer les cristaux obtenus, j'ai dû employer un dispositif particulier consistant en deux cloches coniques ou cylindriques en verre, présentant chacune une portion plane, rodée pouvant s'appliquer l'une sur l'autre et formant à l'aide d'un peu de suif un joint hermétique. Chaque cloche est terminée à l'autre extrémité par un tube dont l'un sert à l'écoulement du liquide, tandis que l'autre est mis en relation avec une série de laveurs et de tubes destinés à absorber la vapeur d'eau et l'acide carbonique; on peut également effectuer l'opération dans un courant d'hydrogène, d'azote, d'acide carbonique ou de tout autre gaz suivant les besoins.

Pour éviter les obstructions et faciliter le fonctionnement de

l'appareil quand on opère avec une trompe, j'ai toujours eu soin de placer le coton sur un fil de platine enroulé en spirale et présentant une tige perpendiculaire au plan de la spirale, en un mot le petit système en platine adopté pour les boules des colonnes à fractionner.

En résumé l'ensemble constitue un entonnoir clos permettant de filtrer, dans un courant gazeux approprié, un corps solide ou liquide altérable dans les conditions ordinaires de filtration.

N° 37. — Étude sur la dissymétrie moléculaire : Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues (1); par MM. Ph. GUYE et L. CHAVANNE.

DEUXIEME PARTIE. — PARTIE EXPERIMENTALE.

Alcool amylique Claudon. — Les dérivés amyliques actifs qui ont été décrits jusqu'à présent ont été obtenus au moyen d'alcools amyliques actifs fort différents; les uns, comme ceux préparés par M. Le Bel (2) et par M. Plimpton (3), proviennent de l'alcool actif le plus riche que l'on ait obtenu ($[\alpha]_D = -5,1$ à $-5,6$); les autres, au contraire, et c'est certainement le plus grand nombre, ont été préparés au moyen de l'alcool amylique du commerce; or, suivant sa provenance, ce dernier a un pouvoir rotatoire qui varie entre $[\alpha]_D = -0,9$ et $[\alpha]_D = -2,5$. C'est dire que les valeurs des rotations spécifiques des corps décrits jusqu'à présent varient à peu près dans le rapport du simple au triple; elles ne sont donc comparables en aucune manière entre elles, et les quelques tentatives qui ont été faites pour les utiliser dans ce sens n'ont aucune signification précise.

Nous n'insisterons donc pas autrement sur l'histoire de ces déterminations antérieures qui ont, du reste, été déjà l'objet d'un résumé complet (4); nous n'aurions qu'à y ajouter les travaux de M^{lle} Welt (5) et de M. Walden (6).

La fabrique G. Claudon, à Paris, livre depuis quelques années un alcool amylique relativement très actif, préparé par la méthode

(1) Voir la première partie de ce mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, t. 45, p. 177).

(2) LE BEL, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 21, p. 512.

(3) PLIMPTON, *Chem. Soc. Trans.*, t. 39, p. 332.

(4) GUYE, *Ann. Chim.* (6), t. 25, p. 145; *Arch. sc. phys. et nat.* (3), t. 26 p. 97.

(5) WELT, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 44, p. 1178.

(6) WALDEN, *Zeit. phys. Ch.*, Bd 45, p. 638.

de M. Le Bel, au moyen de l'alcool amylique commercial ; le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux n'est sans doute pas poussé à l'extrême limite, car le pouvoir rotatoire de cet alcool est seulement de $[\alpha]_D = -4,4$ à la température de 26° et de $-4,5$ à la température de 15° ; quelques échantillons sont un peu plus actifs ($-4,57$), d'autres un peu moins (1).

Il serait évidemment désirable de pouvoir opérer sur un alcool encore plus actif ; mais ce produit nous a paru suffire à l'étude des propriétés optiques de séries homologues de dérivés amyliques, car le polarimètre permet déjà d'apprécier des différences de rotation que la pureté des corps ne permet souvent pas de garantir, quelles que soient, du reste, les précautions prises pour les préparer.

Nos observations relatives aux dérivés amyliques actifs, tous obtenus à partir de l'alcool Claudon, n'ont donc pas une valeur absolue, mais seulement relative ; on remarquera, du reste, qu'il en eût été probablement de même si nous avions d'abord purifié cet alcool jusqu'au maximum d'activité que peut donner le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux ; rien ne prouve, en effet, comme l'ont fait remarquer M. Plimpton (2) et M. Rogers (3), que l'alcool ainsi obtenu soit complètement débarrassé d'isomères inactifs.

On peut cependant faire une objection à l'emploi de l'alcool Claudon : dans les diverses transformations que l'on peut faire subir à ce produit, les parties actives ne réagissent peut-être pas toujours dans les mêmes proportions que les parties inactives ; l'alcool actif peut se transformer plus ou moins facilement que ses isomères inactifs ; tel est le cas, par exemple, dans le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux ; on sait que l'alcool actif se convertit plus difficilement en éther chloré.

Nous ne pensons pas qu'il y ait là une cause d'erreur sérieuse, car chaque fois que nous avons eu l'occasion de régénérer l'alcool amylique de combinaisons dans lesquelles il était entré, nous avons

(1) C'est cet alcool que nous désignons dans nos publications antérieures sous le nom d'alcool à pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -4,4$.

Le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique varie avec la température. C'est ainsi qu'un même échantillon conduit aux valeurs suivantes (GUYE et DO AMARAL, *Archives sc. phys. et nat.*, Genève, 1895).

$$\begin{array}{ll} [\alpha]_D = -4,52 & \text{à } 16^\circ \\ [\alpha]_D = -4,12 & \text{à } 76^\circ \end{array}$$

(2) PLIMPTON, *loc. cit.*

(3) ROGERS, *Chem. Soc.*, 1894, t. 63, p. 1131

toujours retrouvé un pouvoir rotatoire sensiblement égal à celui qu'il avait primitivement. En outre, s'il se produit réellement de petites différences dans l'aptitude aux réactions, entre les parties actives ou inactives de l'alcool amylique, différences qui sont évidemment possibles au point de vue théorique, celles-ci doivent être tout à fait négligeables lorsqu'on envisage les corps d'une même série homologue, tous préparés dans des conditions aussi identiques que possible ; on en verra d'ailleurs une preuve expérimentale plus loin ; tout au plus pourraient-elles être constatées lorsque l'on compare des corps appartenant à des séries différentes.

L'emploi de l'alcool Claudon présente enfin un avantage qui ne doit pas être méconnu ; tous les dérivés actifs étudiés récemment, soit dans ce laboratoire, soit ailleurs, en particulier les intéressantes observations de M. Walden, ont pour point de départ un produit de même activité. Tous ces résultats revêtent ainsi un certain caractère de comparabilité qu'ils n'auraient pas autrement.

Mesures de densité, mesures polarimétriques et mesures réfractométriques. — Les mesures de densité consignées dans ce travail sont toutes rapportées à la densité de l'eau à 4° comme unité ; elles ont été utilisées pour calculer les volumes moléculaires dont les valeurs ont été comparées avec celles déduites de la formule de M. Traube (1). Sans en rechercher la cause, nous constatons que les deux valeurs ne concordent pas toujours très bien.

Les mesures polarimétriques ont été effectuées au moyen d'un polarimètre Lippich permettant d'apprécier avec exactitude une déviation de 0°,01 à 0°,02. Sauf indication contraire, elles se rapportent aux mêmes températures que les mesures de densité. Les calculs nécessaires pour ramener les densités aux mêmes températures que les observations réfractométriques ou polarimétriques ont été souvent effectués en déterminant la densité à deux températures et en déduisant de là le coefficient moyen de dilatation ; dans plusieurs cas, la correction a été calculée par la formule de MM. Guye et Jordan.

Le pouvoir rotatoire spécifique est exprimé par la formule usuelle :

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Les mesures réfractométriques, rapportées à la raie D, ont été effectuées au moyen du réfractomètre à liquide système Pulfrich.

(1) TRAUBE, *Berichte*, Bd 28, p. 410.

Les indices observés ont servi à calculer la réfraction moléculaire par la formule

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

Nous ne prétendons pas donner des valeurs exactes de cette constante pour les différents éthers décrits dans ce mémoire ; cette détermination de la réfraction moléculaire n'ayant d'autre but que de contrôler la pureté relative des corps, nous avons toujours indiqué la valeur calculée (1) à côté de la valeur observée.

Afin d'abréger les notations, la réfraction moléculaire a été désignée par le symbole RM dans lequel on a :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}.$$

PREMIÈRE SÉRIE. — *Éthers sels de l'alcool amylique dérivés des acides gras normaux.*

Les acides gras, provenant pour la plupart de la fabrique Kahlbaum, ont été employés tels quels, sans autre purification. A ce point de vue, nos observations polarimétriques ne représentent peut-être pas les constantes optiques des éthers chimiquement purs ; cependant la distillation, que nous avons généralement effectuée au moyen du tube Hempel-Monnet, constitue un moyen suffisant de purification, ainsi que le prouve la concordance des réfractions moléculaires observées et calculées.

Pour le butyrate d'amyne seul, nous ne sommes pas parvenus à isoler un produit assez pur par distillation fractionnée ; aussi avons-nous été obligés de transformer en premier lieu l'acide butyrique en éther éthylique, de purifier celui-ci par distillation et d'en régénérer l'acide.

Pour préparer les éthers amyliques, nous avons toujours fait réagir un excès d'acide sur l'alcool amylique (2 mol. d'acide pour 1 mol. d'alcool) ; bien que l'éthérification ne soit jamais totale, nous avons cru bien faire de nous placer dans ces conditions, qui paraissent favoriser une éthérification plus complète ; en outre, nous avons toujours ajouté au mélange d'alcool et d'acide 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après avoir maintenu ce mélange pendant quatre à cinq heures en ébullition, on le verse dans l'eau et l'on neutralise l'excès d'acide par du carbonate de soude. Le

(1) Pour ces calculs, voir les données de l'*Agenda du chimiste*. Paris, 1895.

liquide décanté, puis desséché sur du carbonate de potasse sec, est soumis à une distillation fractionnée.

En général, cette opération est suffisante pour éliminer complètement l'alcool amylique en excès. Cependant, pour les termes inférieurs (jusqu'au propionate d'amylo), la différence des points d'ébullition n'est pas assez grande pour atteindre facilement ce résultat. Dans ce cas, nous avons encore traité l'éther amylique, provenant d'une première distillation, par l'anhydride phosphorique qui retient les dernières traces d'eau et d'alcool; le liquide décanté est de nouveau distillé et passe alors dans un intervalle de température beaucoup plus restreint; en même temps, l'activité augmente. Cette précaution ne peut être négligée, car l'alcool amylique lévogyre, même en petite quantité, peut modifier considérablement le pouvoir rotatoire des éthers sels qui sont tous dextrogyres.

Les observations polarimétriques suivantes, effectuées sur les éthers inférieurs, avant et après le traitement par l'anhydride phosphorique, démontrent bien que ce procédé de purification n'est pas illusoire.

ÉTHERS.	Déviation polarimétrique pour $L = 2$ dm.	
	Avant.	Après.
Formiate d'amylo.....	+ 3,04	+ 3,34
Acétate d'amylo.....	+ 3,60	+ 4,42
Propionate d'amylo.....	+ 4,32	+ 4,69

Il est d'ailleurs indispensable pour obtenir les éthers sels inférieurs avec un pouvoir rotatoire toujours le même.

1. *Formiate d'amylo* $\text{HCO}^2\text{CH}^2.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 70 grammes d'acide formique.

Point d'ébullition.....	120-122°	$H_0 = 726$
Densité.....	$d_{20} = 0,8818$	
—	$d_{70} = 0,832$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,3987$ à $20^\circ,2$	$d_{20,2} = 0,882$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	31.79	31.59

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	131.6	127.3

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +3,54 \text{ pour } L = 2 \text{ dem. à } 20^\circ,4$$

$$\alpha_D = +3,30 \text{ pour } L = 2 \text{ dem. à } 70^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,01 \text{ à } 20^\circ$$

$$[\alpha]_D = +1,98 \text{ à } 70^\circ$$

2. *Acétate d'amyle* $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{C}^5\text{H}^{11}$. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 90 grammes d'acide acétique cristallisable.

Point d'ébullition.....	138-139°	$H_0 = 725$
Densité.....	$d_{20} = 0,8724$	
—	$d_{57} = 0,834$	

Réfraction moléculaire :

$$n_D = 1,4012 \text{ à } 20^\circ,2$$

$$d_{20,2} = 0,872 \text{ (calc.)}$$

	Observé.	Calculé.
RM.....	36.24	36.19

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	149	143.4

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +4,42 \text{ pour } L = 2 \text{ dem. à } 20^\circ$$

$$\alpha_D = +4,18 \text{ pour } L = 2 \text{ dem. à } 57^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,53 \text{ à } 20^\circ$$

$$[\alpha]_D = +2,51 \text{ à } 57^\circ$$

3. *Propionate d'amyle* $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2\text{C}^5\text{H}^{11}$. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 58 grammes d'acide propionique.

Point d'ébullition.....	156-158°	$H_0 = 726$
Densité.....	$d_{20} = 0,8694$	
—	$d_{67} = 0,826$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4066$ à $19^{\circ},8$	$d_{19,8} = 0,871$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	40.67	40.79

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	165	159.5

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +4,69 \text{ pour } L = 2 \text{ decm. à } 20^{\circ}$$

$$\alpha_D = +2,21 \text{ pour } L = 1 \text{ decm. à } 67^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,77 \text{ à } 20^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = +2,68 \text{ à } 67^{\circ}$$

4. *Butyrate N d'amylo* $C^{11}H^{17}CO^2C^3H^{11}$. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 40 grammes d'acide butyrique normal.

Point d'ébullition.....	173-176°	$H_0 = 726$
Densité.....	$d_{20} = 0,862$	
—	$d_{66} = 0,843$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4112$ à $20^{\circ},4$	$d_{20,4} = 0,861$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	45.66	45.40

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	183	175.5

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +2,57 \text{ pour } L = 1 \text{ decm. à } 20^{\circ}$$

$$\alpha_D = +1,07 \text{ pour } L = 0,5 \text{ decm. à } 65^{\circ},6$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,69 \text{ à } 20^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = +2,54 \text{ à } 65^{\circ},6$$

5. *Valérate normal d'amylo* $C^4H^9CO^2C^3H^{11}$. — Préparation ef-

fectuée sur 17 grammes d'alcool amylique et 20 grammes d'acide valérique normal.

Point d'ébullition.....	195-197°	$H_0 = 733$
Densité.....	$d_{20} = 0,860$	

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4162$ à $19^{\circ},8$	$d_{19,8} = 0,861$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	50.12	49.99

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	199	191.7

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +2,16 \text{ pour } L = 1 \text{ dem. à } 20^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +2,52 \text{ à } 20^{\circ}$$

6. *Caproate d'amylo* $C^6H^{11}CO^2C^3H^{11}$. — Préparation effectuée sur 5 grammes d'alcool amylique et 7 grammes d'acide caproïque.

Point d'ébullition.....	212-214°	$H_0 = 727$
Densité.....	$d_{20} = 0,859$	

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4201$ à 20°	$d_{20} = 0,859$	
	Observé.	Calculé.
RM.....	54.85	54.60

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	215	207.8

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +1,03 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 20^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +2,40 \text{ à } 20^{\circ}$$

7. *Oenanthylate ou heptylate d'amylo* $C^6H^{13}CO^2C^3H^{11}$. — Préparation effectuée sur 6^{gr},70 d'alcool amylique et 10 grammes d'acide heptylique.

Point d'ébullition.....	232-235°	$H_0 = 729$
Densité.....	$d_{20} = 0,861$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4238$ à $20^\circ,4$	$d_{20,4} = 0,861$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.	59.18	59.20

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	232	223.9

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +0,95 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,21 \text{ à } 20^\circ$$

8. Caprylate d'amylo $C^7H^{15}CO^2C^8H^{11}$. — Préparation effectuée sur 6^{gr},10 d'alcool amylique et 11 grammes d'acide caprylique.

Point d'ébullition.....	250-253°	$H_0 = 727$
Densité.....	$d_{20} = 0,860$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4273$ à $20^\circ,4$	$d_{20,4} = 0,860$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.	63.82	63.80

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	248	240

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +0,90 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,10 \text{ à } 20^\circ$$

9. Nonylate d'amylo $C^8H^{17}CO^2C^8H^{11}$. — Préparation effectuée sur 5^{gr},50 d'alcool amylique et 10 grammes d'acide nonylique.

Point d'ébullition.....	262-265°	$H_0 = 727$
Densité.....	$d_{20} = 0,861$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4298$ à 20°	$d_{20} = 0,861$	
	Observé.	Calculé.
RM.	68.33	68.40

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	264	256,1

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,84 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +1,95 \text{ à } 20^\circ$$

10. Undécylate d'amyle $C^{10}H^{21}.CO^2.C^5H^{11}$. — Préparation effectuée sur 4^{gr},70 d'alcool amylique et 10 grammes d'acide undécylique.

Point d'ébullition.....	293-296°	$H_0 = 729$
Densité.....	$d_{20} = 0,871$	

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4431 \text{ à } 20^\circ,4$	$d_{20,4} = 0,871 \text{ (calc.)}$	
	Observé.	Calculé.
RM.	77.91	77.61

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	293	288.3

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,82 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +1,88 \text{ à } 20^\circ$$

11. Laurate d'amyle $C^{11}H^{23}.CO^2.C^5H^{11}$. — Préparation effectuée sur 4^{gr},40 d'alcool amylique et 10 grammes d'acide laurique.

Point d'ébullition.....	305-308°	$H_0 = 729$
Densité.....	$d_{20} = 0,859$	

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4368 \text{ à } 20^\circ$	$d_{20} = 0,859$	
	Observé.	Calculé.
RM.	82.30	82.21

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	314	304.4

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,67 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dm. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +1,56 \text{ à } 20^\circ$$

12. Palmitate d'amyle $C^{15}H^{31}CO^2C^5H^{11}$. — Préparation effectuée sur 20 grammes d'alcool amylique et 57 grammes d'acide palmitique.

Point de fusion	12-13°
Densité.....	$d_{20} = 0,854$
—	$d_{50} = 0,835$

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4487$ à $20^\circ,2$	$d_{20,2} = 0,854$ (calc.)
	Observé. Calculé.
RM.....	101.8 101.96

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	381	368 4

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +2,19 \text{ pour } L = 2 \text{ dm. à } 20^\circ$$

$$\alpha_p = +1,93 \text{ pour } L = 2 \text{ dm. à } 50^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +1,28 \text{ à } 20^\circ$$

$$[\alpha]_p = +1,16 \text{ à } 50^\circ$$

Le palmitate et le stéarate d'amyle ne se forment qu'en très petite quantité lorsqu'on chauffe à l'ébullition le mélange d'acide et d'alcool, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ; c'est pourquoi ces éthers ont été obtenus autrefois en chauffant ce mélange en tubes scellés à une température élevée.

Comme nous désirions éviter autant que possible ces températures élevées, qui peuvent provoquer un commencement de racémisation, nous avons cherché à produire l'éthérification sans dépasser la température d'ébullition de l'alcool amylique. Voici comment nous avons opéré : on commence par chauffer quelque temps le mélange des deux corps, puis on laisse refroidir ; le contenu du ballon se prend en une masse au-dessous de laquelle se trouvent quelques gouttes d'eau ; on siphonne ces dernières, puis on recommence à chauffer ; après quelques heures, on laisse de nouveau refroidir pour siphonner l'eau formée et ainsi de suite.

Après deux ou trois traitements analogues, la plus grande partie de l'acide est transformée en éther; l'excès, généralement solidifié après refroidissement, est enlevé par des lavages à la soude, comme précédemment, et l'éther est purifié par cristallisation.

13. Stéarate d'amyle $C^{17}H^{35}CO^2C^5H^{11}$. — Préparation effectuée sur 10 grammes d'alcool amylique et 34 grammes d'acide stéarique.

Point de fusion $20-21^{\circ}$
 Densité $d_{20} = 0,855$

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4451$ à 24° $d_{24} = 0,854$ (calc.)
Observé. Calculé.
 RM. 110.56 111.17

Volume moléculaire :

$\frac{M}{d}$ Observé. Calculé.
414 "

Pouvoir rotatoire :

$\alpha_D = +1,09$ pour $L = 1$ dm. à 20°

d'où l'on déduit :

$[\alpha]_D = +1,27$ à 20°

Nous avons réuni dans le tableau I les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques et celles du produit d'asymétrie; les unes et les autres passent par un maximum.

L'éther 10, qui ne dérive pas d'un acide normal, ne figure pas dans ce tableau.

TABLEAU I.

ÉTHERS.	Rotations spécifiques $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$.
Formiate d'amyle.....	+ 2,01	332
Acétate d'amyle.....	+ 2,53	374
Propionate d'amyle.....	+ 2,77	373
Butyrate n d'amyle.....	+ 2,69	351
Valérate n d'amyle.....	+ 2,52	331
Caproate n d'amyle.....	+ 2,40	289
Heptylate n d'amyle.....	+ 2,21	258
Caprylate n d'amyle.....	+ 2,10	239
Nonolate n d'amyle.....	+ 1,95	204
Laurate n d'amyle.....	+ 1,56	144
Palmitate n d'amyle.....	+ 1,28	93,5
Stéarate n d'amyle.....	+ 1,27	76,7

Le tableau II contient les valeurs du pouvoir rotatoire à la température ordinaire et à une autre température plus élevée (60-70°); il démontre que si les propriétés optiques sont un peu modifiées par une élévation de température, la position du maximum de $[\alpha]_D$ n'en est cependant pas changée. D'autre part, les variations de pouvoir rotatoire sous l'action de la chaleur sont, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus accentuées que l'éther est plus éloigné de sa température d'ébullition.

TABLEAU II.

Éthers.	Rotations spécifiques $[\alpha]_D$ à 20-22°.	Rotations spécifiques $[\alpha]_D$ à 60-70°.
Formiate d'amyle.....	+ 2,01	+ 1,96
Acétate d'amyle.....	+ 2,53	+ 2,51
Propionate d'amyle.....	+ 2,77	+ 2,68
Butyrate d'amyle.....	+ 2,29	+ 2,51
Palmitate d'amyle.....	+ 1,28	+ 1,16

On peut faire à nos résultats consignés dans le tableau I deux objections qui ont été formulées à la suite de la communication sommaire que nous en avons faite :

1° L'alcool amylique employé étant en réalité un mélange d'alcool actif et inactif, il se pourrait que l'un des deux alcools ne s'éthérifiât pas avec la même vitesse, en présence d'un acide volatil tel que l'acide formique ou d'un acide à point d'ébullition très élevé comme l'acide palmitique. Dans ce cas, le passage de $[\alpha]_D$ par un maximum pourrait bien être fortuit (1).

Afin de lever les doutes soulevés par cette objection, nous avons saponifié dans des conditions aussi identiques que possible le formiate et le palmitate d'amyle; les deux éthers ont été chauffés pendant plusieurs jours à l'ébullition avec une dissolution de potasse additionnée d'alcool méthylique; les deux appareils à reflux étaient placés dans le même bain d'huile. Le produit de la réaction a été ensuite extrait à l'éther et la solution éthérique soigneusement rectifiée : dans les deux expériences, on a recueilli la portion 124-128° qui a été examinée au polarimètre sous forme de dissolution alcoolique. On a trouvé pour l'alcool amylique régénéré du palmitate : $[\alpha]_D = -4,6$, et pour celui régénéré du formiate $[\alpha]_D = -4,9$ (déviations d'environ 0,70 pour $L = 1$); ces nombres sont un peu

(1) Objection faite par MM. Frankland et Mac Gregor, *loc. cit.*

supérieurs au pouvoir rotatoire de l'alcool $[\alpha]_D = -4,4$ à $-4,5$: ce qui provient de ce que l'alcool méthylique augmente un peu le pouvoir rotatoire de l'alcool actif. Malgré toutes les précautions prises pour conduire les deux expériences ci-dessus de la même manière, il est très difficile de satisfaire complètement à cette condition, notamment lorsqu'on fractionne par la distillation l'alcool amylique régénéré. La différence entre les nombres $-4,6$ et $-4,9$ peut donc être considérée comme de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences ; d'ailleurs même si elle ne l'était pas, l'existence du maximum de $[\alpha]_D$ n'en serait pas moins établie.

Les observations de M. Menchoutkine (1) sur la vitesse unique d'éthérification des alcools primaires avec les acides gras de la série normale permettaient de prévoir ce résultat ; de même aussi celles de M. Freundler (2), confirmées par M. Simon (3), sur l'impossibilité de dédoubler les racémiques par simple éthérification avec l'alcool amylique.

2° En admettant même qu'il n'y ait aucune différence dans l'éthérification des termes inférieurs et supérieurs de la série, leur purification par distillation fractionnée pourrait provoquer une racémisation partielle, d'autant plus prononcée que la température d'ébullition est elle-même plus élevée ; dans ce cas, le maximum de $[\alpha]_D$ pourrait être le résultat d'une circonstance fortuite (4). Les expériences de saponification effectuées sur le formiate et le palmitate d'amyloxy prouvent que cette cause d'erreur n'est pas à craindre.

DEUXIÈME SÉRIE. — Éthers dérivés des acides halogénés.

Ces corps ont été préparés comme les précédents, en prenant les mêmes proportions d'alcool et d'acide que dans la première série. Ils ont été purifiés par les mêmes procédés.

14. Monochloracétate d'amyloxy $\text{CH}_3\text{ClCO}^2\text{C}_5\text{H}_{11}$. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 60 grammes d'acide monochloracétique.

Point d'ébullition.....	188-191°	$H_0 = 721.7$
Densité.....	$d_{22} = 1,055$	
—	$d_{60.2} = 0,956$	

(1) MENCHOUTKINE, *Handbuch d. org. chem.*, publié par M. Beilstein, 3^e édit., t. 1, p. 218.

(2) FREUNDLER, *Thèse*, p. 46. Paris, 1894. Voir aussi *loc. cit.*

(3) SIMON, *Bull. soc. chim.* (3), t. 41, p. 767.

(4) Objection énoncée par M. Van't Hoff. *Lagerung*, etc., 1894.

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4329$ à $21^{\circ},8$	$d_{21,8} = 1,055$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	40.58	40.37

Volume moléculaire :

$\frac{M}{d}$	Observé.
	156

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +3,04 \text{ pour } L = 1 \text{ dec. à } 22^{\circ}$$

$$\alpha_D = +2,76 \text{ pour } L = 1 \text{ dec. à } 69^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +3,44 \text{ à } 22^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = +3,36 \text{ à } 69^{\circ}$$

45. Dichloracétate d'amyie $\text{CHCl}_2\text{CO}^2\text{C}^5\text{H}_{11}$. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 60 grammes d'acide dichloracétique.

Point d'ébullition.....	198-200°	$H_0 = 720.9$
Densité.....	$d_{22} = 1,149$	
—	$d_{60,1} = 1,093$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4456$ à $20^{\circ},8$	$d_{20,8} = 1,150$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	46.15	45.31

Volume moléculaire :

$\frac{M}{d}$	Observé.	Calculé.
	172	•

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +3,19 \text{ pour } L = 1 \text{ dec. à } 22^{\circ}$$

$$\alpha_D = +5,79 \text{ pour } L = 2 \text{ dec. à } 60^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,77 \text{ à } 22^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = +2,65 \text{ à } 60^{\circ}$$

46. Trichloracétate d'amyie $\text{CCl}_3\text{CO}^2\text{C}^5\text{H}_{11}$. — Préparation ef-
soc. CHIM., 3^e SÉR., T. XV, 1896. — Mémoires.

fectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 90 grammes d'acide trichloracétique.

Point d'ébullition.....	210-212°	$n_D = 720.9$
Densité.....	$d_{22} = 1,233$	
—	$d_{60} = 1,172$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4517$ à $21^{\circ},4$	$d_{21,4} = 1,233$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	51.05	50.25

Volume moléculaire :

$\frac{M}{d}$	Observé.
	188

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +3,55 \text{ pour } l = 1 \text{ dem. à } 22^{\circ}$$

$$\alpha_D = +3,03 \text{ pour } l = 1 \text{ dem. à } 60^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,71 \text{ à } 22^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = +2,58 \text{ à } 60^{\circ}$$

17. Monobromacétate d'amylo $\text{CH}_3\text{BrCO}^2\text{C}^5\text{H}_{11}$. — Préparation effectuée par l'action du chlorure de brombutyryle sur l'alcool amylique.

Point d'ébullition.....	210-216°
-------------------------	----------

Ce produit n'étant pas très pur on s'est borné à prendre sa déviation.

$$\alpha_D = +2,64 \text{ pour } l = 1 \text{ dem.}$$

18. Monochloropropionate d'amylo $\text{CH}_3\text{CHClCO}^2\text{C}^5\text{H}_{11}$. — Préparation effectuée sur 16 grammes d'alcool amylique et 21 grammes d'acide chloropropionique.

Point d'ébullition.....	192-195°	$n_D = 721.7$
Densité.....	$d_{22} = 1,032$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4366$ à $21^{\circ},2$	$d_{21,2} = 1,032$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	45.26	44.98

Volume moléculaire :

$$\frac{M}{d} \dots\dots\dots \text{Observé.} \quad 173$$

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +1,57 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +3,03 \text{ à } 22^\circ$$

Le tableau III renferme les données relatives aux éthers d'acides halogénés. Leur série donne, comme nous l'avons vu, des résultats dont l'allure ne peut être prévue.

TABLEAU III.

ÉTHERS.	Rotations spécifiques [α] _D .	Produit d'asymétrie P · 10 ⁶ .
Monochloracétate d'amyle.....	+ 3,44	337
Dichloracétate d'amyle.....	+ 2,77	260
Trichloracétate d'amyle.....	+ 2,71	194
Monochloracétate d'amyle.....	3,44	337
Monochlorpropionate d'amyle.....	3,04	306

TROISIÈME SÉRIE. — Éthers dérivés des acides aromatiques.

Ces éthers ont été préparés en suivant la même méthode que celle indiquée pour les corps de la première série.

19. *Benzoate d'amyle* C⁶H⁵.CO².C⁵H¹¹. — Préparation effectuée sur 35 grammes d'alcool amylique et 90 grammes d'acide benzoïque.

Point d'ébullition..... 253-254° H₀ = 724Densité..... d₂₂ = 0,988

Réfraction moléculaire :

$$n_D = 1,4943 \text{ à } 20^\circ,8$$

$$d_{20,8} = 0,988 \text{ (calc.)}$$

Observé.

Calculé.

RM..... 56.53 55.15

Volume moléculaire :

$$\frac{M}{d} \dots\dots\dots \text{Observé.} \quad 194 \quad \text{Calculé.} \quad 190$$

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +9,58 \text{ pour } L = 2 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +4,96 \text{ à } 22^\circ$$

20. Phénylacétate d'amylo $C^6H^5CH^2CO^2C^5H^{11}$. — Préparation effectuée sur 20 grammes d'alcool amylique et 25 grammes d'acide phényl-acétique.

Point d'ébullition.....	265-266°	$H_0 = 722,7$
Densité.....	$d_{22} = 0,982$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4872$ à 21°	$d_{21} = 0,982$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	60.31	59.76

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	209.6	211.9

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +3,77 \text{ pour } L = 1 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +3,84 \text{ à } 22^\circ$$

21. Orthotoluate d'amylo $CH^3.C^6H^4.CO^2C^5H^{11}$. — Préparation effectuée sur 20 grammes d'alcool amylique et 30 grammes d'acide orthotoluique.

Point d'ébullition.....	265-268°
Densité.....	$d_{20} = 0,985$

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4984$ à $19^\circ,6$	$d_{19,6} = 0,985$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	61.36	59.76

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	209	211.9

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +4,51 \text{ pour } L = 1 \text{ decm. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +4,55 \text{ à } 20^\circ$$

22. Paratoluat d'amyie $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{C}^5\text{H}^{11}$. — Préparation effectuée sur 20 grammes d'alcool amylique et 30 grammes d'acide paratoluïque.

Point d'ébullition.....	271-272°
Densité.....	$d_{20} = 0,982$

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4975$ à $19,1$	$d_{19,1} = 0,983$ (calc.)
	Observé. Calculé.
RM.....	61.43 59.76

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	209.6	211.9

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +5,11 \text{ pour } L = 1 \text{ decm. à } 20^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +5,20 \text{ à } 20^\circ$$

23. Phénylpropionate $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^5\text{H}^{11}$. — Préparation effectuée sur 25 grammes d'alcool amylique et 43 grammes d'acide phénylpropionique.

Point d'ébullition.....	279-281°	$H_0 = 728,5$
Densité.....	$d_{22} = 0,976$	

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4875$ à $20,8$	$d_{20,8} = 0,977$ (calc.)
	Observé. Calculé.
RM.....	64.70 64.36

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	225	234

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +2,10 \text{ pour } L=1 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,15 \text{ à } 22^\circ$$

Le tableau IV contient les données relatives aux homologues du benzoate d'amylo considéré comme phénylformiate d'amylo.

TABLEAU IV.

Éthers.	Rotations spécifiques $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^4$.
Benzoate d'amylo.....	+ 4,96	275
Phénylacétate d'amylo.	+ 3,84	245
Phénylpropionate d'amylo.....	+ 2,15	218

Dans le tableau V, on a inscrit les pouvoirs rotatoires d'éthers isomères.

TABLEAU V.

Éthers.	Rotations spécifiques $[\alpha]_D$.
Phénylacétate d'amylo.....	+ 3,84
Orthotoluat d'amylo.....	+ 4,55
Paratoluat d'amylo.....	+ 5,20

QUATRIÈME SÉRIE. — *Éthers de l'acide valérique actif.*

L'acide valérique actif que nous avons employé provenait de la maison Claudon, où il a été préparé par oxydation de l'alcool actif. Cet acide distille à $173-174^\circ$; sa densité à 22° est 0,938 et son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +13.64$.

L'éthérification de l'acide valérique ne présente pas de difficultés. On chauffe pendant six heures au réfrigérant ascendant, à l'ébullition, un mélange d'acide valérique et d'alcool dans les proportions d'une molécule du premier pour deux molécules du second, et pour favoriser l'éthérification on ajoute deux ou trois gouttes d'acide sulfurique concentré. Le produit de la réaction est ensuite traité avec une solution de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, puis lavé à l'eau, séché sur du carbonate de potasse sec, et fractionné au tube Hempel-Monnet,

Point d'ébullition..... 113-115° **H₀=713**
Densité..... $d_{20} = 0,882$

$n_D = 1,3936$ à $20^{\circ},7$	$d_{20,7} = 0,883$ (calc.)
	Observé. Calculé.
RM.....	31.35 30.82

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	131.5	120

$$\alpha_p = +7,42 \text{ pour } L = 0,5 \text{ decm. à } 22^\circ$$
$$[\alpha]_D = +16,83 \text{ a } 22^\circ$$

Point d'ébullition..... 131-133° $H_0=730$
Densité..... $d_{22}^4=0,864$

$n_D = 1,3964$ à $20^{\circ},4$	$d_{40,4} = 0,865$ (calc.)
	Observé. Calculé.
RM.....	36.12 35.43

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	162	152

$$\alpha_0 = +5,81 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dcm. à } 22^\circ$$
$$[\alpha]_D = +13,44 \text{ à } 22^\circ$$

26. Valérate de propyle $C^4H^9CO^2C^3H^7$. — Préparation effectuée

sur 10 grammes d'acide valérique et 12 grammes d'alcool propylique.

Point d'ébullition.....	154-157°	$H_0 = 730$
Densité.....	$d_{22} = 0,860$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4033$ à 20°,4	$d_{20,4} = 0,861$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	40.80	40.04

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	167	173

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +5,01 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +11.68 \text{ à } 22^\circ$$

27. Valérate normal de butyle $C^4H^9CO^2C^4H^9$. — Préparation effectuée sur 10 grammes d'acide valérique et 10 grammes d'alcool butylique normal.

Point d'ébullition.....	173-176°	$H_0 = 730$
Densité.....	$d_{22} = 0,856$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4090$ à 20°,2	$d_{20,2} = 0,858$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	45.44	44.63

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	184.5	195.9

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +4,54 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +10.60 \text{ à } 22^\circ$$

28. Valérate d'isobutyle. — Préparation effectuée sur 10 gr. d'acide valérique et 15 grammes d'alcool isobutylique.

Point d'ébullition.....	165-167°	$H_0 = 715$
Densité.....	$d_{22} = 0,855$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4059$ à 20°	$d_{20} = 0,857$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	45.25	44.63

Volume moléculaire :

$\frac{M}{d}$	Observé.	Calculé.
	184.8	195.9

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +4,48 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +10,48 \text{ à } 22^\circ$$

29. Valérate de benzyle $C^6H^5.CO^2.CH^2C^6H^5$. — Préparation effectuée sur 10 grammes d'acide valérique et 21 grammes d'alcool benzylique.

Point d'ébullition.....	$246-250^\circ$	$H_0 = 730$
Densité.....	$d_{22} = 0,982$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4922$ à $20^\circ,4$	$d_{20,4} = 0,983$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	56.70	55.57

Volume moléculaire :

$\frac{M}{d}$	Observé.	Calculé.
	195	188.7

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +2,61 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +5,31 \text{ à } 22^\circ$$

Les résultats fournis par l'étude polarimétrique des éthers de l'acide valérique sont réunis dans le tableau VI ci-contre.

Pour l'acide valérique, nous avons fait figurer deux valeurs, l'une relative à l'acide liquide et l'autre déduite d'observations faites sur une dissolution aqueuse; on sait, en effet, que dans ces conditions, les molécules complexes sont totalement décomposées en molécules simples $C^6H^{10}O^2$, plus comparables avec la grandeur moléculaire des éthers.

TABLEAU VI.

ÉTHERS.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.	Produit d'asymétrie $P \times 10^6$.
Acide valérique.....	+ 13,64 liquide + 17,3 dissous dans l'eau	218
Valérate de méthyle.....	16,93	332
— d'éthyle.....	13,44	374
— de propyle „.....	11,68	364
— de butyle „.....	10,60	351
— d'isobutyle.....	(10,48)	(331)
— de benzyle.....	(5,31)	(331)

D'après des observations anciennes de Pierre et Puchot (1) effectuées sur un acide valérique peu actif, les pouvoirs rotatoires devraient être représentés par les nombres suivants :

	$[\alpha]_D$.
Éther méthylique.....	+ 1,0
— éthylique.....	+ 1,5
— propylique.....	+ 1,1
— butylique.....	+ 0,4

Contrairement à nos observations, le valérate d'éthyle serait plus actif que celui de méthyle. Nous croyons cependant pouvoir garantir l'exactitude de nos résultats, dont on trouve du reste la confirmation dans des observations antérieures (2).

Néanmoins, MM. Frankland et Mac Grégor (3) ayant émis des doutes à ce sujet, nous avons répété encore une fois la préparation des éthers méthylique et éthylique de l'acide valérique. L'échantillon d'acide utilisé dans ce but était un peu moins actif que le précédent ; son pouvoir rotatoire était de $[\alpha]_D = + 12.02$.

Les deux éthers ont été préparés dans des conditions aussi identiques que possible. Cependant, avant d'être distillés, ils ont encore été traités par l'anhydride phosphorique en vue d'éliminer les dernières traces d'eau et d'alcool libre qu'ils peuvent retenir en disso-

(1) PIERRE et PUCHOT, *Comptes rendus*, t. 76, p. 1322. — Les valeurs de $[\alpha]_D$ ont été calculées par M. Landolt (*Drehungsvermögen*, etc.).

(2) GUYE, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 25, p. 181. Les déviations observées étaient : éther méthylique, + 2°, 81 ; éther éthylique, + 2°, 25.

(3) *Chem. Soc.*, 1893, p. 1318.

lution. Ils ont donné lieu aux observations suivantes qui confirment les précédentes.

Éthers.	Densité à 18°	Température d'ébullition.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$.
Éther méthylique.....	0,8833	112-115°	+ 11,53
— éthylique.....	0,8636	130-131°,5	+ 12,45

Ces expériences nous paraissent mettre hors de doute l'exactitude de nos premiers résultats.

CINQUIÈME SÉRIE. — *Éthers oxydes de l'alcool amylique.*

La préparation de ces éthers, au premier abord très simple, présente en réalité de sérieuses difficultés. Nous avons essayé successivement plusieurs méthodes.

1° Un premier procédé consiste à faire réagir le bromure d'amylo sur les alcoolates sodiques (méthylate éthyrate de sodium, etc.); quelle que soit la durée de la réaction, la transformation n'est pas totale; il reste toujours une certaine quantité de bromure d'amylo inaltéré, que l'on ne parvient pas à éliminer par une distillation fractionnée, du moins en ce qui concerne les termes inférieurs de la série; à partir de l'oxyde de butylamylo (qui bout à 145°) la séparation peut se faire, le bromure d'amylo passant à 118°. On s'aperçoit de la présence du bromure d'amylo par une augmentation considérable de la densité. C'est ainsi qu'un échantillon d'oxyde d'éthylamylo préparé de la sorte avait une densité de 1,008 au lieu de 0,759.

La présence d'une petite quantité de bromure d'amylo n'aurait pas un très grand inconvénient si les éthers amyliques oxydes ne se distinguaient pas par la petitesse de leur pouvoir rotatoire. Mais si l'on remarque que pour l'oxyde d'éthylamylo cette constante est seulement de +0,90, on voit que la présence de bromure d'amylo, à la dose de quelques centièmes, suffit déjà pour fausser la valeur de cette constante dans la proportion du simple au double.

Nous avons essayé d'éliminer le bromure d'amylo en faisant bouillir l'éther oxyde avec la potasse alcoolique, de façon à transformer le bromure en alcool amylique, puis en traitant le produit de cette réaction par le pentoxyde de phosphore qui retiendrait l'alcool amylique; mais l'expérience a prouvé que ce procédé de purification était encore insuffisant; nous l'avons appliqué à un

mélange d'oxyde d'éthylamyle pur, provenant d'une préparation antérieure (1) et de bromure d'amyle.

2° En remplaçant le bromure d'amyle par l'iodure d'amyle et en le faisant réagir sur le méthylate sodique ou sur l'éthylate sodique, on obtient, il est vrai, des éthers, dont les températures d'ébullition sont assez éloignées de celle de l'iodure d'amyle pour les en séparer par distillation ; mais l'iodure d'amyle étant encore plus actif que le bromure, cette séparation doit être effectuée avec plus de soin encore ; bien que nous ayons opéré avec toutes les précautions possibles, il nous a semblé qu'elle laissait encore à désirer. Cette méthode n'est du reste plus applicable pour les oxydes mixtes d'amyle et de propyle ou de butyle, ce dernier en particulier ayant à peu près la même température d'ébullition que l'iodure d'amyle.

3° En présence de ces difficultés ou de ces insuccès, nous sommes revenus au procédé qui consiste à faire réagir les iodures de méthyle, d'éthyle et de propyle sur l'amylate sodique.

Pour atténuer autant que possible l'affaiblissement du pouvoir rotatoire qui pourrait résulter d'un commencement de racémisation de l'alcool amylique par dissolution du sodium métallique, nous avons préparé en une seule fois tout l'amylate sodique et divisé celui-ci en diverses portions sur lesquelles nous avons fait réagir séparément les iodures de méthyle, d'éthyle et de propyle.

Dans ce but, un atome-gramme de sodium a été dissous dans sept molécules-grammes d'alcool amylique actif ; en présence de cet excès d'alcool, la dissolution peut se faire petit à petit et entièrement à froid. Cette solution d'amylate sodique dans l'alcool en excès, a été divisée en trois portions qui ont servi à préparer les oxydes mixtes méthylique, éthylique et propylique normal, ainsi qu'on le verra plus loin.

En résumé, nous avons obtenu les oxydes mixtes méthylique, éthylique, propylique par la réaction des iodures de méthyle, éthyle, propyle sur l'amylate sodique ; la même méthode a été employée pour préparer les oxydes mixtes de benzyle et de cétyle, D'autre part, les éthers butylique et isobutylique ont été obtenus par réaction du bromure d'amyle sur le butylate et l'isobutylate sodique.

30. Oxyde de méthyl-amyle $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} . \text{CH}^2 . \text{O} . \text{CH}^3$. — A la dissolution, faite à froid et à l'abri de l'humidité, contenant 6 grammes de sodium dans 150 grammes d'alcool amylique actif

(1) GUYE, *Ann. Chim. Phys.*, (loc. cit.).

on ajoute la quantité calculée d'iodure de méthyle, soit 34 grammes; on soumet ce mélange à l'ébullition pendant cinq heures, c'est-à-dire tant qu'il se dépose de l'iodure de sodium. On filtre pour séparer le liquide et l'on chauffe de nouveau la liqueur filtrée pour s'assurer qu'il ne se dépose plus d'iodure de sodium.

Lorsque ce résultat est atteint, on fractionne le produit brut de la réaction au moyen d'un appareil Hempel-Monnet. Après quelques distillations, on recueille une forte portion, qui passe de 85 à 90°, mais qui contient encore de l'alcool amylique (point d'ébull. 128°); on élimine celui-ci en traitant le liquide par l'anhydride phosphorique. Après vingt-quatre heures de contact, on décante, puis on soumet à un fractionnement.

Point d'ébullition.....	87,5-88°,5	H ₀ = 731
Densité.....	d ₁₈ = 0,754	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,3849$ à 20°,2	$d_{20,2} = 0,752$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	32.38	31.24

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	135	134

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +0,29 \text{ pour } L = 1 \text{ dem. à } 18^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +0,39 \text{ à } 18^\circ$$

31. Oxyde d'éthyle-amylic $\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} . \text{CH}^2 . \text{O} . \text{CH}^2 \text{CH}^3$. — A la solution contenant 6 grammes de sodium dans 150 grammes d'alcool amylique actif on ajoute 38^{gr},5 d'iodure d'éthyle et l'on opère comme précédemment jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'iodure de sodium. La première distillation fractionnée doit être menée avec soin, car la séparation de l'alcool amylique et de l'éther oxyde n'est pas très aisée malgré une différence de 20° dans les points d'ébullition. Avec des précautions, on recueille après plusieurs fractionnements, deux portions voisines passant à 105-110° et à 110-115°.

On traite ensuite ces deux portions par le pentoxyde de phosphore dont l'action doit être prolongée au moins pendant vingt-

quatre heures pour enlever les dernières traces d'alcool amylique; après trois heures de contact, le liquide contenait encore assez d'alcool pour ne donner qu'une déviation de 0,02 à droite pour $L=0,5$.

Point d'ébullition.....	107,5-109°	$H_0 = 735,7$
Densité.....	$d_{18} = 0,759$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,3900$ à $19^{\circ},9$	$d_{19,9} = 0,757$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	36.31	35.84

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	153	156

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +0,23 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dem. à } 18^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +0,61 \text{ à } 18^{\circ}$$

32. *Oxyde de propyl-amyle* $\begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > CH.CH^2.O.C^3H^7$. — A 6 grammes de sodium dissous dans 150 grammes d'alcool on ajoute 43 grammes d'iodure de propyle. Le produit brut de la réaction ne peut être distillé directement après la séparation de l'iodure de sodium, l'oxyde de propyle amyle passant à 127° et l'alcool amylique en excès (théoriquement 127 gr.) à 128° .

On parvient cependant à séparer les deux corps en opérant de la façon suivante. Au mélange d'alcool et d'oxyde on ajoute 178 gr. d'acide benzoïque (quantité théorique pour éthérifier 127 grammes d'alcool amylique). Après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on chauffe à l'ébullition; lorsqu'on juge que l'éthérification est suffisante, on distille le mélange et recueille à part tout ce qui passe jusqu'à 150° (éther oxyde et traces d'alcool); la plus grande partie de l'alcool est enlevée à l'état de benzoate d'amyle volatil à 254° .

La partie recueillie jusqu'à 150° est traitée comme précédemment par le pentoxyde de phosphore, et distillée; encore dans ce cas, le contact avec le pentoxyde doit être prolongé pendant vingt-quatre heures pour effectuer une séparation suffisante, c'est-à-dire telle

qu'un nouveau traitement par l'anhydride phosphorique ne modifie pas l'activité de l'éther oxyde.

Point d'ébullition.....	125-127°	H ₀ = 729
Densité.....	d ₁₈ = 0,783	

Réfraction moléculaire :

n _p = 1,3994 à 20°,2	d _{20,2} = 0,781 (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	40.29	40.44

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	166	178

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,35 \text{ pour } l = 0,5 \text{ dem. à } 18^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +0,90 \text{ à } 18^\circ$$

33. Oxyde normal de butyl-amyle $\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^4\text{H}^9$. —

Préparation effectuée par l'action du bromure d'amyle (12 gr.) sur le butylate normal de sodium sec (12 gr.). — La réaction est rapidement terminée, et une heure après, on peut fractionner le produit.

Point d'ébullition.....	148-152°	H ₀ = 729,5
Densité.....	d ₂₂ = 0,798	

Réfraction moléculaire :

n _p = 1,4077 à 20°,6	d _{20,6} = 0,799 (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.....	44.42	45.05

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	180.5	201

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,52 \text{ pour } l = 0,5 \text{ dem. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +1,33 \text{ à } 22^\circ$$

En raison de la détermination peu exacte du point d'ébullition,

ainsi que des valeurs obtenues pour la densité et l'indice de réfraction comparées à celles qui caractérisent l'isomère isobutylique, nous pensons que ce composé contient encore un peu de bromure d'amyle.

34. Oxyde d'isobutyl-amyle. — Cet oxyde comme le précédent est préparé par l'action du bromure d'amyle sur l'isobutylate de sodium, dans la proportion de 31 grammes du premier pour 18 grammes du second. La purification s'effectue par simple fractionnement.

Point d'ébullition.....	145-147°	$H_0 = 729,5$
Densité.....	$d_{22} = 0,773$	

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4008$ à $20^{\circ},2$	$d_{20,2} = 0,774$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.	45.21	45.05

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	186	201

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +0,74 \text{ pour } L = 1 \text{ dem. à } 22^{\circ}$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +0,96 \text{ à } 22^{\circ}$$

35. Oxyde de cétyl-amyle $\begin{smallmatrix} C^{25}H^{51} \\ CH^2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH^2 \cdot O \cdot C^{16}H^{33}$. — Préparation effectuée par l'action de 5^{gr},6 d'amylate de sodium en solution dans un excès d'alcool sur 18 grammes d'iodure de cétyle (préparé avec un alcool cétylique fondant à 46°). Après une ébullition de quelques heures, on fractionne et recueille la partie qui passe vers 350° sans décomposition.

Point de fusion	14°
Point d'ébullition.....	vers 350°
Densité.....	$d_{22} = 0,805$

Réfraction moléculaire :

$n_D = 1,4422$ à $21^{\circ},2$	$d_{21,2} = 0,805$ (calc.)	
	Observé.	Calculé.
RM.	102.7	100.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	392	408

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,25 \text{ pour } L = 1 \text{ dm. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +0,31 \text{ à } 22^\circ$$

38. *Oxyde de benzyl-amyle* $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$. —

Préparation effectuée sur 11^{gr},3 de chlorure de benzyle et 9^{gr},8 d'amylate de sodium. La purification a été effectuée comme précédemment.

Point d'ébullition.....	231-232°	H ₀ = 722,4
Densité.....	d ₂₂ = 0,911	

Réfraction moléculaire :

$n_p = 1,4854 \text{ à } 21^\circ,2$	$d_{21,2} = 0,911 \text{ (calc.)}$
	Observé. Calculé.
RM.....	56.01 55.57

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
$\frac{M}{d}$	195	194.7

Pouvoir rotatoire :

$$\alpha_p = +0,83 \text{ pour } L = 0,5 \text{ dm. à } 22^\circ$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_p = +1,82 \text{ à } 22^\circ$$

Le tableau VII résume nos observations sur les éthers oxydes.

TABLEAU VII.

Éthers.	Rotations spécifiques [α] _p .	Produit d'asymétrie $P \times 10^3$
Oxyde de méthyl-amyle.....	0,29	216
— d'éthyl-amyle.....	0,61	332
— de propyl-amyle.....	0,90	374
— de N-butyl-amyle.....	1,28	373
— d'iso-butyl-amyle.....	0,96	373
— d'amyl-amyle.....	0,70	"
— de cétyl-amyle.....	0,31	101
— de benzyl-amyle..	1,82	307

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

N° 38. — Formule simplifiée pour calculer les variations de densité des liquides avec la température; par MM. Ph. A. GUYE et Ch. JORDAN.

On sait qu'on exprime généralement la dilatation d'un liquide par une formule empirique de la forme :

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Lorsqu'on passe aux applications numériques, ces expressions donnent lieu à de longs calculs, par suite de la présence des termes en t^2 et en t^3 .

Nous avons pensé qu'on pourrait avantageusement employer une expression plus simple en combinant une formule donnée par MM. Thorpe et Rücker (1) avec une règle signalée antérieurement par l'un de nous (2). De fait, nous avons obtenu ainsi une relation bien suffisante dans plusieurs cas; nous croyons utile de la faire connaître.

I. — D'après MM. Thorpe et Rücker, on a la relation suivante :

$$\frac{V}{V'} = \frac{D'}{D} = \frac{aT_c - T'}{aT_c - T}$$

dans laquelle V et D représentent le volume spécifique et la densité à une température t telle que $273 + t = T$; V' et D' , les mêmes quantités à la température t' telle que $273 + t' = T'$. T_c est la température critique comptée depuis le zéro absolu, a une constante, la même pour tous les corps, dont la valeur est 1,995.

Cette relation a été indiquée pour déterminer indirectement la température critique, mais MM. Thorpe et Rücker ont montré qu'elle permettait de calculer avec une grande exactitude les variations de densité lorsqu'on connaît la température critique du corps considéré.

Si cette formule n'est pas entrée dans la pratique, c'est sans doute, parce qu'elle suppose la connaissance de la température critique.

L'un de nous a montré qu'entre la température critique (absolue) T_c et la température d'ébullition (absolue) T_e , sous la pression

(1) THORPE et RÜCKER, *Chem. Soc.*, 1884, p. 135.

(2) Ph.-A. GUYE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 4, p. 302.

atmosphérique, on a généralement la relation :

$$\frac{T_c}{T_e} = 1,55$$

la quantité 1,55 résulte d'une série de vérifications comprises entre 1,8 et 1,4.

En substituant dans la formule de MM. Thorpe et Rücker la valeur $T_c = T_e \times 1,55$, on obtient :

$$(1) \quad \frac{V}{V'} = \frac{D'}{D} = \frac{3,09 T_e - T'}{3,09 T_e - T}$$

expression dans laquelle tous les éléments du second membre peuvent être considérés comme pratiquement connus.

Un premier examen nous a montré que cette formule donne souvent une exactitude suffisante; l'un de nous (1) en a fait une étude numérique plus complète. Ce dernier travail a porté sur 87 composés liquides, dont la dilatation a été mesurée antérieurement par MM. Thorpe, S. Young et G. Thomas, W. Lossen et Zauder, Wiens et Dobriner.

Il résulte de ce travail que la formule (1) ci-dessus permet de calculer les variations de densité d'un liquide dans un intervalle de 10° avec une exactitude de 0,001, pourvu que le corps soit formé de 4 à 25 atomes.

Pour des composés contenant un plus grand nombre d'atomes, il faut remplacer la constante 3,09 par des nombres plus petits.

On remarquera que la précision ainsi obtenue est suffisante dans un grand nombre de cas, et particulièrement lorsqu'il s'agit de comparer les valeurs obtenues par différents observateurs pour la densité d'un liquide mesuré à des températures voisines, ou de ramener à une température donnée une opération faite à une température voisine; cette observation arrive fréquemment lorsqu'on doit déterminer une réfraction moléculaire, un pouvoir rotatoire, une énergie superficielle moléculaire, etc.; on doit alors connaître la densité à la même température que celle à laquelle on a déterminé l'indice de réfraction, la déviation polarimétrique, ou la hauteur de la colonne capillaire.

II. — Ce premier point établi, il importait de rechercher si l'on ne pouvait pas remplacer la formule (1) par une expression plus

(1) Ch. JORDAN, Thèse présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève (Genève, 1895).

exacte que la précédente, de la forme :

$$(2) \quad \frac{V}{V'} = \frac{D'}{D} = \frac{a' T_c - T'}{a' T_c - T}$$

dans laquelle a' est une constante propre à chaque corps, que l'on peut déterminer facilement lorsqu'on connaît la densité à deux températures et la température d'ébullition. La quantité a' est alors donnée par la formule

$$(3) \quad a' = \frac{TV - T'V'}{T_c(V - V')}$$

Les vérifications numériques exécutées jusqu'à présent ont démontré que l'on peut toujours disposer de a' de façon que l'équation

$$(4) \quad V = V' \frac{a' T_c - T'}{a' T_c - T}$$

représente bien la dilatation d'un liquide, entre les deux températures qui servent à calculer la valeur de a' .

Exemple : Succinate double d'éthyle et de butyle. D'après les observations faites entre 20° et 200°, on trouve $a' = 2,6056$.

Introduisant cette valeur de a' dans la formule (4), on obtient les valeurs suivantes du volume relatif du liquide (rapporté au volume à 0° pris comme unité).

Température.	V (obs.)	V (calc.)	Écarts. en dix millièmes.
20°	1,0180	1,0180	0
50°	1,0469	1,0476	+7
70°	1,0675	1,0683	8
80°	1,0781	1,0790	9
100°	1,1003	1,1009	6
130°	1,1353	1,1356	3
150°	1,1600	1,1600	0
200°	1,2258	1,2258	0

L'exactitude n'est pas absolue, mais on reconnaîtra que pour l'étude d'un grand nombre de questions, elle est plus que suffisante ; les plus grands écarts que nous ayons observés ne dépassent pas 15/10 000, soit 0,0015.

Les seuls corps qui donnent lieu à de forts écarts sont ceux dont les molécules liquides sont partiellement polymérisées à l'état liquide et se dépolymérisent sous l'action de la chaleur.

Ces études seront poursuivies pour chercher les relations qui peuvent exister entre les valeurs de a' et la constitution chimique.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

N° 39. — Action du peroxyde d'azote sur les sels halogénés d'étain (*persels*) ; M. V. THOMAS.

Kuhlmann, en faisant réagir de l'oxyde nitrique bien desséché sur du tétrachlorure d'étain anhydre, remarqua la formation de croûtes jaunâtres. Weber reprenant les expériences de Kuhlmann, montra que l'oxyde nitrique bien exempt de vapeur nitreuse ne réagissait pas, et pour bien établir que dans le composé obtenu par Kuhlmann, l'azote ne se trouvait pas à l'état de bioxyde, il montra que le composé était susceptible de peroxyder un protosel de fer. Il put ainsi doser par une méthode délicate, mais fort exacte, l'oxygène qui, dans le composé en question, se trouvait en plus de l'oxyde nitrique. Je rapporte ici ces résultats d'analyse.

Cl.....	38.7	39.0
Sn.....	33.3	34.5
O en plus de AzO.....	3.9	3.7

La formule $\text{SnCl}^4 \cdot \text{Az}^2\text{O}^3$ conduit à la composition centésimale suivante :

Cl.....	42.4
Sn.....	31.7
O en plus de AzO.....	4.8

Les nombres théoriques, comme l'avoue Weber lui-même, ne concordent pas très bien avec les résultats d'analyse, mais comme son but était surtout de démontrer que l'azote ne se trouvait pas à l'état de bioxyde dans le composé, il ne poursuivit pas plus loin ses recherches.

A la même époque, Hampe confirma la manière de voir de Weber, mais pour lui, les croûtes jaunâtres ne sont pas un composé défini, mais un mélange de deux corps différents, et pour donner plus de poids à cette hypothèse, il montra que l'action de la chaleur donnait naissance à un produit volatil, cristallisable, auquel il attribua la formule $3\text{SnCl}^4 \cdot 4\text{AzOCl}$; le résidu était de l'oxyde d'étain pur.

J'ai repris l'étude de l'action de AzO^2 sur SnCl^4 , mais en solution chloroformique.

Du peroxyde d'azote bien desséché sur du chlorure de calcium se rend dans une dissolution chloroformique de chlorure d'étain. L'absorption est très rapide, un précipité très abondant se produit dès que les premières bulles gazeuses barbotent dans la solution.

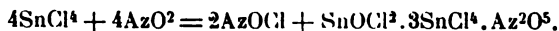
Ce précipité cristallin est tout à fait semblable à celui qu'on obtient avec le chlorure d'antimoine. Il faut opérer en dissolution étendue, car ce précipité abondant se prendrait en masse et serait par suite très difficile à laver. Les lavages se font au chloroforme, et ce dernier est ensuite éliminé par le vide. Pendant toute l'opération, il se dégage d'abondantes vapeurs de chlorure de nitrosyle.

Le corps se présente alors sous l'aspect d'une poudre blanche, dont la formule brute est $\text{Sn}^3\text{Cl}^7\text{AzO}^3$.

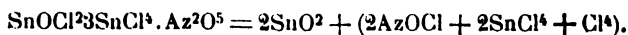
	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	45.27	45.47
Sn.....	43.15	43.18
Az.....	2.77	2.56
O (par diff.).....	8.81	8.79
	100.00	100.00

Ce corps est soluble dans l'eau sans dégager de *vapeurs nitreuses*, hygrométrique et sous l'action de la chaleur donne naissance à un composé volatil qui se condense en partie sur les parois du tube, composé cristallisé et laissant dégager des bulles gazeuses colorées au contact de l'eau. En même temps que ce corps prend naissance il se dégage du chlore et du chlorure d'étain. Le résidu fixe est formé par de l'*oxyde d'étain pur*, et ce résidu correspond à la transformation de la moitié de l'étain en acide stannique.

J'ai montré pour les composés d'antimoine que le rôle du peroxyde d'azote était: 1° d'enlever du chlore; 2° de substituer au chlore enlevé de l'oxygène. Il est logique de supposer qu'ici du tétrachlorure d'étain a été oxydé et transformé partiellement en oxychlorure. On est donc conduit à donner à ce composé une formule analogue à celle des composés d'antimoine, par exemple la formule $\text{SnOCl}^3.3\text{SnCl}^4.\text{Az}^2\text{O}^5$, et ce corps prendrait naissance d'après la réaction



Sous l'action de la chaleur, il se décomposerait d'après une équation telle que la suivante (l'azote devant s'éliminer comme il le fait en pareil cas à l'état de composé oxychloré)



et le corps volatil qui prendrait naissance dans ces circonstances se présenterait comme le terme final de la réaction des corps mis entre crochets. Or, ce composé cristallisé dégage des vapeurs ni-

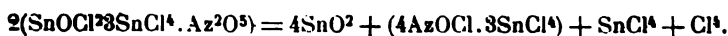
treuses sous l'action de l'eau. De plus, l'analyse a donné pour le Cl et l'étain

	Trouvé.
Cl.....	54.82
Sn.....	34.43

Calculé pour la formule $3\text{SnCl}^4 \cdot 4\text{AzOCl}$ on trouve

Cl.....	54.51
Sn.....	33.97

et la décomposition par l'action de la chaleur s'exprime par l'équation



J'ai vérifié cette équation en poids.

En résumé, l'hypoazotide réagit sur le tétrachlorure d'étain comme il réagit sur les sels halogénés d'antimoine en donnant du chlorure de nitrosyle et une combinaison stable



sorte d'azotate chloré, pour lequel on peut aisément trouver une formule de constitution. Dans ce composé, sous l'action de la chaleur, le groupement Az^2O^5 oxyde l'étain en se convertissant en chlorure de nitrosyle, et le reste du chlorure d'étain qui ne peut trouver l'oxygène nécessaire à sa combustion se dégage. C'est la première phase de la réaction.

Mais ce chlorure d'étain est lui-même susceptible de se combiner au chlorure de nitrosyle produit, d'où la production d'un corps nouveau $3\text{SnCl}^4 \cdot 4\text{AzOCl}$ identique à celui décrit par Hampe.

Quant aux croûtes cristallines de Weber, je partage l'opinion de Hampe : ce n'est pas un composé défini qu'on obtient ainsi par voie sèche, mais un mélange en proportions variables de SnCl^4 et de AzO^3 avec SnO^3 , SnOCl^2 et AzOCl , composés qui prennent tous naissance dans cette réaction, probablement par voie sèche tout aussi bien qu'en présence de dissolvant.

Le remplacement du Cl par l'oxygène est moins facile ici qu'avec le composé d'antimoine correspondant : il était donc probable qu'en faisant réagir le peroxyde d'azote sur le bromure d'étain, on obtiendrait un azotate bromé, je veux dire une combinaison d'anhydride azotique avec de l'oxyde d'étain SnO^3 dans lequel deux atomes de brome pourraient remplacer un atome d'oxygène. C'est ce que l'expérience a vérifié.

Le tétrabromure d'étain bien exempt de brome est dissous dans

le chloroforme. Si à cette dissolution on ajoute une dissolution chloroformique de peroxyde d'azote, on obtient un abondant précipité en même temps qu'il se dégage d'abondantes fumées rougeâtres dues à la production d'oxybromures d'azote. Le corps est lavé au chloroforme jusqu'à ce que le liquide filtré passe absolument incolore. Il est ensuite mis à sécher dans une étuve à 100°, ce qui suffit en général à le débarrasser des dernières traces du chloroforme. Parfois cependant il en retient encore et on est obligé alors de le chauffer dans un courant d'air sec et chaud.

Le corps ainsi obtenu correspond à la formule brute $\text{Sn}^2\text{Br}^3\text{Az}^2\text{O}^5$.

	Trouvé.	Calculé.
Sn.....	41.97	41.40
Br.....	42.32	42.10
Az.....	2.63	2.45
O (par diff.).....	13.08	14.05
	103.00	100.00

Sous l'action de la chaleur il dégage des vapeurs rougeâtres, mais je n'ai pu observer de produit sublimable comme avec le chlorure. Le résidu est formé par de l'oxyde d'étain pur. Sa formule développée est sans doute $\text{SnO}^2.3\text{SnOBr}^3.\text{Az}^2\text{O}^5$.

L'eau le dissout partiellement, en le décomposant, il flotte dans la liqueur des flocons d'oxyde d'étain.

L'iodure d'étain dissous également dans le chloroforme réagit dans les mêmes conditions que le chlorure sur le peroxyde d'azote, mais ici il faut prendre de grandes précautions : 1° on doit opérer en dissolution très étendue ; 2° verser la dissolution d'iodure dans la dissolution chloroformique d'hypoazotide. Ces précautions sont nécessitées par ce fait que dans la réaction il ne peut se former de composés oxyiodés de l'azote qui sont inconnus encore (s'ils prennent naissance, c'est en très petite quantité), l'iode est mis en liberté et les lavages du précipité sont excessivement pénibles.

Ce précipité blanc, lorsqu'il est bien exempt d'iode a un aspect gélatineux et une belle couleur violette lorsqu'il se précipite. On arrive à l'avoir absolument blanc : 1° en effectuant des lavages répétés au chloroforme ; 2° lorsque le corps n'est plus que faiblement coloré, on le met en suspension dans du chloroforme qu'on évapore rapidement en élevant convenablement la température (au-dessous de 100°). On doit répéter un grand nombre de fois ces évaporations.

En faisant arriver du peroxyde d'azote dans la dissolution chloroformique de l'iodure, on obtient un précipité tirant sur le marron,

et il est impossible, du moins je n'ai pu y réussir, de le débarrasser complètement d'iode. Je n'ai pas soumis du reste ce précipité à l'analyse, et ne sais s'il est identique au premier pour lequel les résultats d'analyse sont peu satisfaisants.

Lorsque le corps est *absolument blanc* et qu'il a été purifié par plusieurs évaporations avec CHCl_3 , il correspond à peu près à la formule $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}^{17}\text{Az}^2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}^{17}\text{Az}^2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
SnO_2 toujours supérieur à 78, pouvant aller jusqu'à 79. Nombre constant pour chaque préparation	78.79	77.97
H_2O nombre peu variable, moyenne	8.16	7.48
Az — — —	2.97	2.91

Cette formule satisfait à la quadrivalence de l'étain, car on peut l'écrire :



Si le nombre des évaporations a été très limité (une ou deux) (l'iode retenu dans ce cas est négligeable), le pour cent en acide stannique diminue considérablement. J'ai, dans ce cas, trouvé jusqu'à

SnO_2	76.6
Az	4.1

mais les moyennes sont

SnO_2	77.3
Az	3.2

Quelle que soit sa composition, le corps ainsi obtenu se décompose facilement sous l'action de la chaleur en acide stannique, eau et vapeurs nitreuses. L'eau ne le dissout pas et celle-ci ne rougit pas le papier de tournesol, même après un temps prolongé.

Remarque sur la formule $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}^{17}\text{Az}^2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — J'ai montré que cette formule satisfaisait les valences de l'étain, mais je ne pense pas qu'elle soit acceptable. Si tout d'abord nous voulons grouper l'étain avec l'oxygène de façon à avoir de l'acide stannique, nous sommes conduits à écrire $5\text{SnO}_2.\text{Az}^2\text{O}^7 + 4\text{H}_2\text{O}$, formule inadmissible *a priori*. Au contraire, on connaît des combinaisons d'acide stannique et d'anhydride azotique, $2\text{Az}^2\text{O}^5.\text{SnO}_2$ signalée par Weber, $2\text{SnO}_2.\text{Az}^2\text{O}^5 + 6\text{H}_2\text{O}$ décrite par M. Ditte. Il est donc tout naturel de chercher à rapprocher le composé $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}^{17}.\text{Az}^2 + 4\text{H}_2\text{O}$

de ces combinaisons, d'autant plus qu'il offre toutes les propriétés du corps préparé par M. Ditte : il est amorphe, insoluble dans l'eau et décomposable facilement sous l'action de la chaleur. Or, la formule $5\text{SnO}^2 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$ donne pour cent

SnO^2	80.64
Az	3.01
H^2O	7.73

formule inadmissible, également car le dosage de l'acide stannique a toujours donné des nombres inférieurs à 80 0/0.

Je propose la formule $4\text{SnO}^2 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$, qui donne pour cent

SnO^2	76.92
Az	3.58
H^2O	9.23
O (par diff.).....	10.27
	100.00

En voici les raisons :

1° Elle renferme 4 atomes d'étain pour 1 molécule d'anhydride azotique, et par suite est comparable aux formules des composés obtenus avec le chlorure et le bromure.

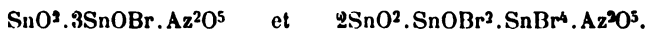
2° La teneur en acide stannique augmente avec le nombre des évaporations qu'on est obligé d'effectuer pour chasser les dernières traces d'iode.

Ceci est très important. Comme le corps se décompose très facilement sous l'action de la chaleur, on peut admettre qu'il est partiellement décomposé par ces évaporations successives ; il en résulte que sa formule est de la forme



n étant inférieur à 1 ; m étant inférieur à 4, et cela d'autant plus que le nombre des évaporations est plus grand.

Remarque sur la formule du composé bromé. — Si on admet pour formules des composés bromés et chlorés des formules analogues à celles que j'ai données, on voit immédiatement que pour le bromure deux formules sont possibles



Il s'agit de savoir si, dans ce composé, lors de l'oxydation, une partie de l'oxybromure est transformée en acide stannique avant que tout le perbromure soit transformé en oxybromure. *A priori*, la première formule est, je crois, préférable à la seconde.

Dans ce même genre d'idées, il serait intéressant de préparer des chlorobromures d'étain, et de savoir comment se comportent dans un même composé le chlore et le brome en présence d'hypoazotide.

N° 40. — Sur un nouvel acide du chrome, l'hydrate sulfochromique; par M. A. RECOURA.

Je me propose de décrire dans ce mémoire un nouveau composé que j'ai dérivé du sulfate chromique et qui possède des propriétés fort curieuses. C'est un acide du chrome à radical complexe que j'appelle *hydrate sulfochromique* et qui présente cette particularité que tout ses sels, même les sels alcalins, sont insolubles. Voici comment ce composé se rattache au sulfate de chrome.

J'ai fait voir dans des mémoires antérieurs (1) que le sulfate vert de chrome, $\text{Cr}^2, 3\text{SO}^4$ peut se combiner avec 1, 2 ou 3 molécules d'acide sulfurique et que l'on obtient ainsi trois acides à radical complexe :

L'acide chromosulfurique..... $\text{Cr}^2, 3\text{SO}^4, \text{SO}^4\text{H}^2 = (\text{Cr}^2 4\text{SO}^4)\text{H}^2$
 L'acide chromodisulfurique $\text{Cr}^2, 3\text{SO}^4, 2\text{SO}^4\text{H}^2 = (\text{Cr}^2, 5\text{SO}^4)\text{H}^4$
 L'acide chromotrisulfurique $\text{Cr}^2, 3\text{SO}^4, 3\text{SO}^4\text{H}^2 = (\text{Cr}^2, 6\text{SO}^4)\text{H}^6$

acides dans lesquels le chrome et l'acide sulfurique sont dissimulés à leurs réactifs ordinaires.

J'ai cherché à combiner le sulfate de chrome avec une quantité d'acide sulfurique supérieure à 3 molécules et j'ai alors obtenu des composés nouveaux qui présentent des propriétés complètement différentes de celles des trois acides chromosulfuriques et des caractères qui n'ont été observés jusqu'ici chez aucun composé du chrome.

Acides chromopolysulfuriques. — Voici dans quelles conditions se produisent ces composés. On évapore au bain-marie une solution renfermant 1 molécule de sulfate de chrome et 4, 5 ou 6 molécules d'acide sulfurique. On obtient ainsi comme résidu ultime de l'évaporation un liquide sirupeux vert foncé. On le maintient ensuite à l'étuve, à une température de 115°, pendant un jour ou deux (sous une faible épaisseur, dans une capsule plate.) Le composé subit alors, à cette température, une modification profonde. Il se solidifie sous la forme d'une lame transparente, vitreuse, cassante, d'une couleur vert-bouteille beaucoup moins intense que la couleur

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 9, p. 586.

du composé liquide. On a ainsi le composé $\text{Cr}^3.3\text{SO}^4 + 4\text{SO}^4\text{H}^2$ ou $\text{Cr}^3.3\text{SO}^4 + 5\text{SO}^4\text{H}^2$ ou $\text{Cr}^3.3\text{SO}^4 + 6\text{SO}^4\text{H}^2$.

Si l'on dissout ce composé dans l'eau, on obtient une liqueur très opaline (1), à peine colorée en vert jaunâtre, tandis qu'une dissolution de même titre moléculaire des acides chromosulfuriques est limpide et colorée en vert foncé.

Les propriétés de cette dissolution sont d'ailleurs absolument différentes de celles que l'on observe chez les composés du sesquioxyde de chrome, en général, et chez les acides chromosulfuriques, en particulier.

1° En premier lieu, comme je l'ai dit, la coloration est complètement différente, et elle est très faible;

2° Cette dissolution même très étendue, abandonnée à elle-même en vase clos, se prend au bout de huit jours en une gelée transparente;

3° Si l'on porte à l'ébullition une dissolution récente, aussitôt qu'elle arrive à 100°, elle se coagule, puis se remplit de flocons verts;

4° De même, si l'on verse dans la dissolution, même étendue, un acide fort quelconque, mais concentré, chaque goutte d'acide détermine la formation de flocons gélatineux blanc verdâtre.

5° Enfin, la propriété la plus curieuse que présente cette dissolution, c'est qu'elle *précipite toutes les dissolutions des sels métalliques, même les dissolutions des sels de potassium, de sodium et d'ammonium*.

Toutes ces curieuses propriétés, qui n'ont été rencontrées chez aucun composé du chrome, n'existent à aucun degré dans le liquide sirupeux vert que l'on obtient comme résidu de l'évaporation, au bain-marie, du mélange du sulfate de chrome et d'acide sulfurique. La modification ne s'opère qu'à une température comprise entre 115 et 120°. Au-dessus de 120° le composé commence à perdre de l'acide sulfurique.

Il résulte de là que, sous l'action d'une quantité d'acide sulfurique au moins égale à 4 molécules pour 1 molécule du sulfate et à une température de 115°, ces deux corps s'unissent pour donner des composés d'une espèce tout à fait différente de celle que l'on obtient avec une quantité moindre d'acide sulfurique.

Action des sels métalliques sur ces acides. — Je ne chercherai pas à éclaircir la constitution de ces composés qui doit être fort

(1) Cette solution est identique comme aspect à celle que l'on obtient en dissolvant la liqueur d'absinthe dans l'eau.

complexe. Je n'ai en vue ici que l'étude d'un dérivé auquel ils donnent tous naissance, dérivé que j'ai appelé *hydrate sulfochromique*.

Ces différents composés se conduisant tous de même, qu'ils renferment 4, 5 ou 6 molécules d'acide sulfurique, je prendrai comme exemple le premier, que j'appellerai pour ne rien préjuger sur sa constitution, *acide chromotétrasulfurique* et que j'écrirai : $\text{Cr}^2\text{3SO}^4 + 4\text{SO}^4\text{H}^2$. Je me bornerai à étudier l'action des sels métalliques sur ce composé, action qui donne naissance aux sels de l'hydrate sulfochromique.

D'une manière générale, quand on verse dans la dissolution d'acide chromotétrasulfurique une dissolution d'un sel métallique quelconque, il se produit un précipité blanc verdâtre floconneux qui renferme du chrome, de l'acide sulfurique et le métal de la dissolution. Tous les métaux se conduisent de même. Je vais prendre comme exemple le cuivre. Si l'on verse dans une dissolution renfermant 1 molécule d'acide chromotétrasulfurique $\text{Cr}^2\text{3SO}^4 + 4\text{SO}^4\text{H}^2$, 1 molécule de chlorure cuivrique, ou une quantité plus grande, il se produit un précipité blanc verdâtre, complètement insoluble, qui renferme tout le chrome c'est-à-dire 1 molécule Cr^2O^3 , 4 molécules SO^3 et un atome de cuivre (1). Il semblerait donc que l'on doive attribuer à ce précipité la composition $\text{Cr}^2.3\text{SO}^4.\text{SO}^4\text{Cu}$, c'est-à-dire le considérer comme du chromosulfate de cuivre. Mais il n'en est rien, car, d'une part, le chromosulfate de cuivre est très soluble et, d'autre part, il est facile de démontrer expérimentalement que, *dans ce précipité, l'oxyde de cuivre n'est pas combiné avec l'acide sulfurique, mais avec l'oxyde de chrome*.

Pour cela, il suffit de faire bouillir ce précipité, pendant quelques instants, avec la quantité de soude équivalente à l'acide sulfurique qu'il renferme 4SO^3 , c'est-à-dire 8NaOH . Il se produit 4 molécules de sulfate de soude (2) et il reste un composé insoluble vert, exempt d'acide sulfurique, qui renferme tout l'oxyde de cuivre et l'oxyde de chrome combinés, c'est-à-dire le chromite de cuivre $\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{CuO}$.

(1) Voici le résultat de l'analyse :

Cr^2O^3	1 mol.
SO^3	4 ^{mol} ,02
Cu.....	1 ^{at} ,04

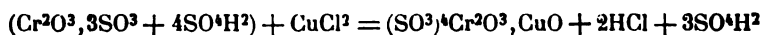
Ces analyses sont fort délicates. Le précipité, étant gélatineux, exige des lavages prolongés qui, à la longue, commencent à l'altérer.

(2) Trouvé : 3^{mol},98.

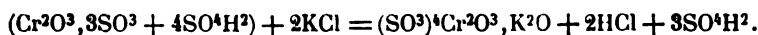
Cette expérience démontre bien que l'oxyde de cuivre n'était pas combiné avec l'acide sulfurique, car, dans ce cas, l'oxyde de cuivre, déplacé par la soude, aurait immédiatement noirci à l'ébullition.

Ainsi, dans le précipité donné par un sel de cuivre dans la dissolution d'acide chromotétrasulfurique, l'oxyde de cuivre s'est combiné avec l'oxyde de chrome. On doit donc représenter ce précipité par la formule $(\text{SO}^3)_4\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{CuO}$.

La réaction qui lui a donné naissance est la suivante :



avec un sel de potassium, la réaction est la même



Il se produit un précipité blanc verdâtre qui a la composition $(\text{SO}^3)_4\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{K}^2\text{O}$ (1).

Il en est de même pour les autres métaux (2). Tous ces précipités, même ceux donnés par les sels alcalins sont absolument insolubles.

On voit en outre que, dans toutes ces réactions, l'acide chromotétrasulfurique abandonne 3 molécules d'acide sulfurique qui restent libres dans la liqueur.

L'acide chromopentasulfurique $\text{Cr}^2.3\text{SO}^4 + 5\text{SO}^4\text{H}^2$ et l'acide chromohexasulfurique $\text{Cr}^2.3\text{SO}^4 + 6\text{SO}^4\text{H}^2$ se conduisent exactement de la même manière. Les dissolutions de ces composés, mises en présence d'une dissolution métallique, par exemple d'une dissolution de cuivre, donnent le même précipité $(\text{SO}^3)_4\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{CuO}$ et abandonnent, le premier, 4 molécules, le second, 5 molécules d'acide sulfurique qui restent libres dans la liqueur. La réaction est donc identique.

Il y aurait donc lieu de se demander si cet acide sulfurique, que nous trouvons libre dans la liqueur après l'action du sel de cuivre, n'était pas libre avant; en d'autres termes, si le simple fait de la dissolution de ces composés dans l'eau ne les dédouble pas en acide sulfurique libre et en un autre composé qui donne naissance aux précipités tels que $(\text{SO}^3)_4\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{CuO}$ et $(\text{SO}^3)_4\text{Cr}^2\text{O}^3.\text{K}^2\text{O}$.

(1) Analyse du précipité :

Cr^2O^3	1 mol.
SO^4	4 ^m , 16
K.....	1 ^m , 97

(2) Le bichlorure de mercure fait exception et ne donne pas de précipité.

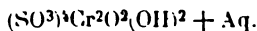
Mais c'est là une question un peu complexe, et nous n'avons en vue ici que l'étude de ces précipités et du composé dont ils sont les sels. C'est cette étude que nous allons exposer.

Sulfochromites. — J'ai démontré expérimentalement que, dans ces précipités, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome, comme dans les chromites, et non avec l'acide sulfurique, de telle sorte qu'il convient de représenter ces composés par les formules $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CuO}$ et $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{K}^2\text{O}$. Ces composés correspondent aux chromites $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CuO}$ et $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{K}^2\text{O}$. On peut les considérer comme des chromites à radical complexe. Je les appelle des *sulfochromites*.

On sait que les chromites sont les sels de l'hydrate chromique incomplet $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot (\text{OH})^2$. On doit donc considérer les sulfochromites comme les sels de l'hydrate $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{OH})^2$. Cet hydrate serait un véritable acide du chrome, acide bibasique à radical complexe, correspondant à l'hydrate chromique $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot (\text{OH})^2$. Je l'appelle *hydrate sulfochromique*.

Ce n'est point là une simple hypothèse, car je suis parvenu à préparer cet hydrate et à en dériver directement ses sels, les sulfochromites.

Préparation et propriétés de l'hydrate sulfochromique. — L'acide chromotétrasulfurique solide $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot (\text{SO}^4\text{H}^2)^4$, maintenu à une température de 140-150°, jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids, perd 3 molécules d'acide sulfurique. Le composé restant est une poudre grise. C'est l'hydrate sulfochromique



En effet, il renferme pour 1 molécule Cr^2O^3 , 4 molécules SO^3 (1). De plus, il est soluble dans l'eau en donnant une dissolution opaline vert jaunâtre, et cette dissolution a la propriété de précipiter toutes les solutions métalliques, par exemple, la solution de cuivre, en donnant le précipité de sulfochromite de cuivre $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CuO}$ (2) et la liqueur renferme une quantité d'acide libre équivalente à CuO .

(1) Ce fait, que l'acide chromotétrasulfurique $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot (\text{SO}^4\text{H}^2)^4$ perd à 140° 3 molécules SO^4H^2 , montre bien combien la constitution de ce composé est différente de celle des trois acides chromosulfuriques, car l'acide chromotrisulfurique $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot (\text{SO}^4\text{H}^2)^3$ qui ne renferme que 1 molécule SO^4H^2 en moins, chauffé même à 150° conserve intégralement la totalité de son acide sulfurique.

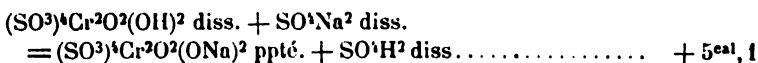
(2) Analyse :

Cr^2O^3	1 mol.
SO^3	4 ^m ,02
Cu.....	1 ^m ,06

Ce composé est, comme je l'ai déjà fait remarquer, un *acide de chrome*, acide bibasique, analogue à l'hydrate chromique $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot (\text{OH})^2$ auquel correspondent les chromites.

Les *sulfochromites* sont des chromites à radical complexe. Mais la présence dans la molécule d'hydrate chromique du radical oxygéné $(\text{SO}^3)^4$ a pour effet d'augmenter considérablement les propriétés acides de cet hydrate. L'hydrate chromique $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot (\text{OH})^2$ est, en effet, un acide très faible. Les chromites alcalins, les seuls solubles, sont fort instables.

Au contraire, l'hydrate sulfochromique $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot (\text{OH})^2$ est un acide énergique, qui décompose tous les sulfates, et sa chaleur de neutralisation est très notablement supérieure à celle de l'acide sulfurique, comme cela résulte de la mesure suivante :



La chaleur de neutralisation de l'hydrate sulfochromique par la soude dépasse donc de $5^{\text{cal}}, 1$ celle de l'acide sulfurique.

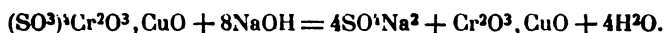
On remarquera, en outre que, tandis que l'hydrate $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot (\text{OH})^2$ peut à volonté fixer des oxydes pour donner des chromites, ou fixer des acides pour donner des sels de chrome, c'est-à-dire est un hydrate indifférent, il n'en est pas de même de l'hydrate $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{OH})^2$; il fixe les oxydes avec une grande énergie, comme nous venons de le voir; mais il ne peut se combiner avec les acides, car, quand on verse dans sa dissolution un acide fort, on en précipite l'hydrate sulfochromique lui-même sous forme d'une matière gélatineuse.

Ainsi donc, dans les sulfochromites, l'oxyde de chrome présente cette propriété curieuse qui n'a encore été observée, je crois, chez aucun hydrate métallique, de fixer simultanément des groupes acides $(\text{SO}^3)^4$ et des groupes basiques comme CuO , K^2O , etc., comme cela a lieu pour les composés à fonction complexe que l'on rencontre en chimie organique.

Isomérisie des sulfochromites et des chromosulfates. — Pour terminer l'étude de ce composé, je ferai remarquer que l'hydrate sulfochromique $(\text{SO}^3)^4\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{OH})^2$ est isomère de l'acide chromosulfurique $[\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^4]\text{H}^2$, mais il en diffère profondément en ce que ses sels, les sulfochromites, sont absolument insolubles, tandis que les chromosulfates sont très solubles. Cette insolubilité des sulfochromites provient vraisemblablement de ce que, dans ces composés, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome, comme je l'ai montré.

On peut transformer les sulfochromites en leurs isomères, les chromosulfates. Un séjour prolongé au contact de l'eau bouillante, les décompose complètement. L'acide sulfurique, mis en liberté, dissout l'oxyde de chrome et l'oxyde métallique. Si l'on évapore ensuite à siccité le mélange des deux sulfates, on obtient le chromosulfate, soluble dans l'eau et caractérisé par ce fait, que sa dissolution ne précipite pas par le chlorure de baryum.

Chromites. — On peut aussi également transformer très facilement les sulfochromites en chromites, comme je l'ai fait voir pour le sulfochromite de cuivre. Il suffit de faire bouillir quelques instants le sulfochromite insoluble avec 8 molécules de soude, qui s'emparent des 4 molécules SO^3 que renferme le composé et laissent le chromite insoluble.



**N° 41. — Préparation des amines de la série grasse ;
par M. A. TRILLAT.**

J'ai fait insérer, dans le *Bulletin* du 5 juillet 1895, un article qui avait pour but de répondre aux critiques de MM. Brochet et Cambier, parues dans plusieurs numéros précédents, et dont quelques-unes au moins ne paraissaient pas fondées.

Dans cette courte note, à propos du procédé de la préparation de la monométhylamine, publié par ces messieurs, je faisais simplement remarquer que la préparation des amines de la série grasse, en prenant comme point de départ l'aldéhyde formique et l'ammoniaque, faisait déjà l'objet de procédés industriels, et aussi que la réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique était due à Plöchl, ce dont chacun peut se convaincre par la lecture du mémoire original.

Ces simples observations, conçues d'ailleurs dans les termes les plus modérés, sont mal accueillies par M. Brochet qui, dans le numéro du 5 janvier, déclare ma note « erronée » d'un bout à l'autre et qui insinue, en quelque sorte, que je me suis servi d'une citation tronquée pour les besoins de la cause. L'auteur ajoute qu'il ne veut plus discuter avec moi, estimant que « l'intégrité dans l'interprétation des textes doit être la base de toute discussion scientifique ».

Ce que j'ai avancé dans ma réponse aux articles de M. Brochet est facile à vérifier, car il ne s'agit pas d'interprétation de formules, mais de faits acquis et de traduction de texte.

Les expériences que je cite (n° du 5 juillet 1895, p. 691), concer-

nant l'influence de la réduction sur la marche de la réaction entre la formaldéhyde et l'ammoniaque, sont faciles à répéter.

Il est facile de vérifier, par la lecture de l'article de Plöchl, que la réaction des sels ammoniacaux sur la formaldéhyde pouvant servir à l'obtention des amines, y compris la monométhylamine, est clairement indiquée. Je n'ai pas dit que l'auteur en avait décrit un procédé pratique de préparation.

D'autres parts, il existe des procédés industriels pour la préparation de la monométhylamine et des amines de la série grasse (1), procédés reposant sur la réaction de la formaldéhyde et de l'ammoniaque, publiés et employés avant l'article de M. Brochet concernant la préparation de la monométhylamine.

Je crois donc que, dans ma réponse aux longues critiques de M. Brochet, rien ne justifie de sa part des appréciations ainsi formulées et en dehors de la question (2).

N° 42. — Sur la propylnaphtylcétone β ; par M. G. PERRIER.

La propylnaphtylcétone β , que j'avais isolée dès le mois d'avril 1894, mais sur laquelle je n'avais fait aucune communication, vient d'être séparée de son isomère α au moyen de l'acide picrique par M. Rousset (3), qui en a commencé l'étude.

Dans une communication faite à l'Académie par M. Louise et moi (4), nous avons signalé de nouvelles combinaisons obtenues avec le chlorure d'aluminium et les cétones produites synthétiquement par la méthode de MM. Friedel et Crafts. Ces combinaisons sont cristallisées et leur différence de solubilité permet, en général, une séparation facile lorsque plusieurs cétones isomères ont pris naissance simultanément.

C'est en me servant de cette méthode que j'avais isolé la propylnaphtylcétone β avec un rendement de 68 à 70 0/0. Voici comment il convient d'opérer :

On dissout 5 grammes (2 mol.) de naphthalène et 4 grammes (2 mol.) de chlorure de butyryle dans 150 centimètres cubes de sul-

(1) TRILLAT, brevet n° 230714, 9 juin 1893; brevet D. R. P. n° 73812, 9 août 1893.

(2) A propos de « l'intégrité dans l'interprétation des textes », M. Brochet cite en entier la phrase qu'il me reproche d'avoir incomplètement achevée, et il ajoute qu'il croit inutile d'en donner une traduction. Malgré cette assertion, il en donne cependant une traduction, traduction très élastique, en écrivant que Plöchl a pu quelquefois *caractériser* (dans le texte il y a : *abzuscheiden*) le dérivé méthyléné de la monométhylamine.

Entre *caractériser* et *séparer*, c'est-à-dire *obtenir*, il y a une différence.

(3) Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 15, p. 65.

(4) Comptes rendus, juin 1892.

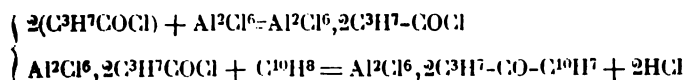
fure de carbone, puis on introduit peu à peu dans le mélange chauffé à reflux 5 grammes (1 mol.) de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le chlorure d'aluminium disparaît en donnant un liquide brun à fluorescence verte. Après deux heures environ d'ébullition, la quantité théorique (1^{re},4) d'acide chlorhydrique s'est dégagée et le produit cristallise déjà à chaud. On décante dans un matras plein d'acide chlorhydrique sec et on chauffe légèrement pour redissoudre le précipité qui se forme.

Par refroidissement la liqueur laisse déposer la combinaison double sous forme de petites aiguilles vert foncé, noircissant à la lumière, très altérables à l'air humide, fondant à 92-95° et se décomposant vers 97°. Elles sont très solubles dans le chloroforme, solubles dans le sulfure de carbone, peu solubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. L'alcool absolu les dissout en les décomposant et la liqueur obtenue abandonne à l'évaporation des cristaux de propyl-naphtylcétone β . Projetées dans l'eau, elles se détruisent avec une grande violence, lorsqu'elles viennent d'être préparées, et fournissent la propyl-naphtylcétone β qu'une simple cristallisation dans l'alcool donne absolument pure et une solution de chlorure d'aluminium.

Soumises à l'analyse, on a pour le chlore et l'aluminium les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour Al ² Cl ⁶ 2C ⁹ H ⁷ CO.C ¹⁰ H ⁷ .
Chlore 0/0.....	31,85	32,07
Aluminium 0/0.....	8,82	8,28

La réaction expliquant leur mode de formation peut s'exprimer par la double équation



le chlorure de butyryle se combinant tout d'abord au chlorure d'aluminium et le composé formé réagissant à son tour sur le naphthalène.

Par la même méthode, j'ai encore isolé deux benzoylanthracènes, deux benzoylphénanthrènes, un benzoylacénaphthalène, un benzoylfluorène, un butyryldiphényle, un benzoylretène et un certain nombre d'acétones-phénols.

Tous ces corps feront prochainement l'objet d'un mémoire complet.

(Travail fait au laboratoire de la Faculté des sciences de Caen.)

N° 43. — Synthèse partielle du camphre;
par M. A. HALLER.

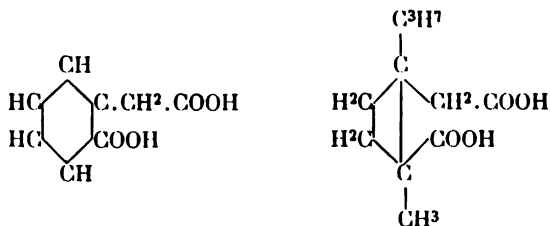
Sous ce titre MM. Bredt et Rosenberg viennent de publier, dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique*, une réaction que je considérerais comme acquise à la science depuis 1887. C'est, en effet, dans une conférence faite à la Société, le 2 juin de la même année, et publiée dans la *Revue scientifique* (octobre 1887), que j'ai confirmé la formation du camphre dans la calcination de l'hydroxycamphocarbonate ou homocamphorate de plomb. Cette réaction figure également dans le deuxième supplément du *Dictionnaire de Wurtz*, publié sous la direction de M. Friedel (t. 1, p. 872).

MM. Bredt et Rosenberg n'ont, sans doute, pas eu connaissance de cette conférence et s'en sont tenus aux termes de ma thèse, publiée en 1879. L'importance de cette réaction ne m'avait pas échappé et, bien avant 1887, je l'avais répétée et caractérisé le camphre obtenu par son point de fusion (177°) et son pouvoir rotatoire moléculaire ($\alpha_D = +42^\circ, 11$).

Etant donnée la forme sous laquelle j'exposais les résultats généraux de mes recherches, je n'ai pas insisté sur la manière dont s'est faite l'identification du camphre produit, et me suis borné à en affirmer la formation, me réservant de donner dans un mémoire *in extenso* tous les détails des opérations.

J'avais pensé, et pense encore, que cette affirmation serait considérée comme se trouvant étayée par une vérification expérimentale. Voici, d'ailleurs, les termes mêmes du passage de ma conférence où il est question de cette réaction.

« Cet acide bibasique, que j'avais appelé primitivement acide hydroxycamphocarbonique et que l'on pourrait aussi appeler acide campholique orthocarboné, présente une analogie de constitution (surtout quand on adopte pour le camphre la formule de Bredt) avec l'acide phénylacétique orthocarboné de M. J. Wislicenus.

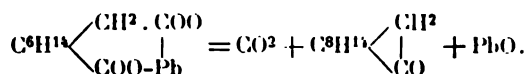


« Comme cet acide, il paraît susceptible de fournir un anhydride

quand on le chauffe avec le chlorure d'acétyle suivant la méthode de M. Anschütz.

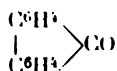


« Enfin une dernière réaction intéressante de cet acide est celle qui fournit son sel de plomb. Quand on chauffe celui-ci dans un ballon, au bain de sable, il ne tarde pas à se décomposer en acide carbonique, oxyde de plomb et en camphre qui se sublime sur les parois du ballon.

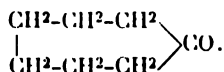


« Le dédoublement est très net et le rendement en camphre est pour ainsi dire théorique. Ainsi, après avoir fait passer notre molécule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ par une série de dérivés, après lui avoir fait subir un cycle de transformations, nous la reproduisons, après une dernière réaction, avec toutes ses propriétés premières.

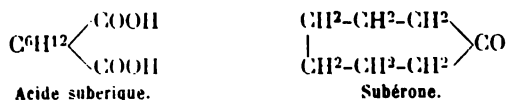
« Cette régénération du camphre présente une certaine importance au point de vue de sa fonction. M. Berthelot, en instituant dans la classe des aldéhydes sa subdivision de carbonyles, y a rangé le camphre, la diphenylène acétone

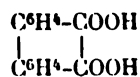


la subérone

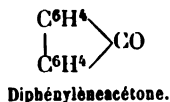


« Ces corps présentaient en effet beaucoup d'analogie dans leurs réactions; seulement les deux derniers pouvaient s'obtenir en calcinant les sels de chaux des acides subérique et diphenique. Ces relations avec des acides bibasiques ont fait que depuis longtemps il ne restait aucun doute sur la présence du groupe CO dans ces molécules. Il n'en a pas été de même du camphre; on ne connaissait jusqu'à présent aucun acide en $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}_4$ qui présentât vis-à-vis de $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ les rapports que les acides subérique et diphenique présentent vis-à-vis de la subérone et de la diphenylène acétone.

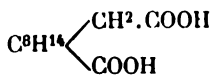




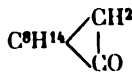
Acide diphenique.



Diphénylèneacétone.



Acide campholique orthocarboné.

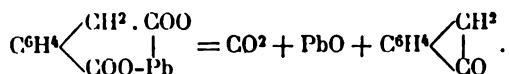


Camphre.

« En adoptant avec la plupart des chimistes les formules de constitution que nous venons de citer, tous ces corps, « les carbonyles », peuvent donc être envisagés comme des acétones particulières dans lesquelles le groupe CO, le carbonyle, est compris dans une chaîne fermée.

« Pour maintenir le camphre dans ce groupe, il faudra, bien entendu, n'avoir en vue que les réactions qu'il a de commun avec les autres carbonyles, car dès qu'on envisage l'ensemble de ses propriétés, on est obligé de le considérer comme une individualité à part dans la série organique.

« L'analogie de constitution qui existe entre l'acide camphocarbone orthocarboné et l'acide phénylacétique orthocarboné de M. J. Wislicenus permettra peut-être de préparer, avec ce dernier acide, un corps en $\text{C}^8\text{H}_{14}\text{O}$ qui renfermera un groupement identique à celui que contient le camphre. Il faudra naturellement partir d'un de ses sels et le calciner.



« On trouvera ainsi une confirmation de plus aux théories qui m'ont servi à interpréter les réactions qui ont fait l'objet de cette étude. »

A l'époque où ces lignes ont été écrites la question du camphre était loin d'être aussi avancée qu'elle l'est actuellement, mais, comme on peut s'en rendre compte, reprenant une idée émise par M. Berthelot, j'avais déjà insisté sur les analogies qui existent entre la constitution de cette molécule et celle de la subérone, cétone dérivée d'un homologue supérieur de l'acide adipique. Aussi les résultats obtenus par M. J. Wislicenus avec ce dernier acide ont-ils, depuis longtemps, suscité dans mon esprit et sans que je les aie publiés, les rapprochements que MM. Bredt et Rosenberg viennent de faire (dont le mérite leur appartient par conséquent entièrement) en faveur de la seconde formule de l'acide camphorique préconisée par le premier de ces savants. Ces rapprochements

devaient d'autant plus s'imposer à mon attention que des essais, entrepris en vue d'obtenir le composé $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ | \\ CO \end{matrix}$ avec l'acide phénylacétique orthocarboxylé, n'ont pas donné les résultats attendus.

J'en dirai autant de la préparation de l'anhydride de l'acide homocamphorique. L'expérience avec le chlorure d'acétyle, faite qualitativement seulement à l'époque de ma conférence, mais reprise depuis et poussée jusqu'à l'analyse du produit obtenu, m'a conduit à confirmer mes premiers résultats, c'est-à-dire à considérer l'acide homocamphorique comme incapable de fournir un anhydride ou un dérivé acétylé.

Dans une prochaine communication je reviendrai sur cette question de constitution des acides camphorique et homocamphorique, et apporterai d'autres preuves expérimentales à l'appui de la manière de voir de MM. Bredt, Tiemann, Marsh, etc. Ces savants admettent l'existence, dans le premier de ces acides, d'un groupement glutarique, ce qui entraîne nécessairement l'adoption d'un groupement adipique pour le second. Je ferai connaître en outre mes recherches sur la transformation de l'acide camphorique en camphre.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy.)

N° 44. — Sur quelques réactions propres aux fuchsines et aux carbinols amidés ; par M. A. ROSENSTIEHL.

Dans le but d'expliquer la solidité relative du « bleu patenté » aux alcalis, M. Prud'homme a imaginé de le considérer à l'état coloré comme un carbinol, et il en donne une formule de constitution qu'il pense avoir solidement appuyée par des expériences décisives. Mais les corps auxquels l'auteur assigne ces formules de constitution n'ont été ni isolés ni analysés par lui, de sorte qu'elles doivent être considérées comme purement conjecturales.

L'auteur ayant présenté son travail à la fois à la Société chimique de Paris (1) et à la Société industrielle de Mulhouse (2), en me mettant en cause, j'ai répondu sommairement dans le *Bulletin* de cette dernière Société (3).

Pour ne point me répéter, je ne veux envisager ici que certaines

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 905.

(2) *Soc. ind. de Mulhouse*, t. 65, p. 222.

(3) *Ibid.*, p. 239.

réactions décrites par M. Prud'homme et que l'auteur considère comme caractéristiques des matières colorantes « solides aux alcalis » appartenant à la classe des fuchsines.

Je veux montrer que ces réactions sont générales et que, par conséquent, elles ne peuvent appuyer les formules imaginées par lui.

I. *Formation de benzidine alcoylée.* — L'auteur oxyde (1) la base incolore du « bleu patenté » en solution acétique par du bioxyde de plomb. Il constate la formation de benzidine alcoylée.

Rappelant alors qu'avant lui j'avais obtenu une benzidine (2) analogue en oxydant dans les mêmes conditions le tétraméthylamidobenzhydrol, il conclut que cette réaction est caractéristique de la base du « bleu patenté » et, par conséquent, liée à la propriété de ce bleu de résister à la décoloration par les alcalis. Or, le benzhydrol amidé donne en teinture un bleu qui est, au contraire, très sensible aux alcalis.

La propriété de former la benzidine alcoylée par oxydation appartient donc aussi bien à des fuchsines solides aux alcalis qu'à celles qui ne le sont pas.

Ce fait est d'ailleurs général.

D'après des expériences encore inédites, faites en commun avec M. Suais, on trouve la benzidine alcoylée parmi les produits de l'oxydation par le bioxyde de plomb, des diverses leucobases renfermant deux fois le groupement $C^6H^4AzM^2$, telles que le vert malachite et les verts sulfonés correspondants, sensibles aux alcalis, comme l'on sait. Cette benzidine se trouve dans le dépôt de sulfate ou de chlorure de plomb qui résulte de la réduction du bioxyde; sa formation explique en partie le déficit de matière colorante que l'on constate dans ces fabrications.

II. — L'auteur a préparé (3) la matière colorante verte qui, par sulfonation, donne naissance au « bleu patenté ». Il en a traité la dissolution par l'ammoniaque et a obtenu un précipité vert qui se dissout en vert dans l'alcool, et cette solution alcoolique teint la laine, la soie et le coton mordancé au tannin. L'auteur en conclut que ce corps, qu'il considère comme un carbinol, est à la fois une base colorée et colorante. Il a besoin de ce fait pour montrer que le « bleu patenté » est, contrairement aux analogies, à l'état de matière colorante, un carbinol.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 909.

(2) *Ibid.*, p. 275.

(3) *Ibid.*, p. 911.

Ces expériences et ces conclusions provoquent les observations suivantes :

1° En employant l'ammoniaque pour préparer son carbinol, l'auteur a choisi la base alcaline la moins propre à la saponification complète des fuchsines alcoylées, si elles sont quelque peu solides aux alcalis. Les carbinols correspondant à ces fuchsines sont des bases si puissantes qu'elles décomposent les sels ammoniacaux, même en présence d'un excès d'ammoniaque. L'action de cette dernière est limitée par une action inverse (surtout si l'on opère à chaud) et le précipité que l'on obtient est un mélange de carbinol et de fuchsine entraînée dans la précipitation ; de là sa couleur.

2° Les carbinols, même quand ils sont purs, c'est-à-dire incolores, donnent avec l'alcool des solutions colorées, à moins qu'on ne mette en présence un excès d'alcali.

Cette coloration n'est pas due à la présence d'acides dans l'alcool. Elle se produit avec de l'alcool rectifié sur de la potasse caustique, sur le sodium, sur un carbinol lui-même, dans un courant d'hydrogène. Elle ne semble pas due à la présence dans l'alcool d'éthers de natures diverses, car, quand on ajoute à l'alcool pur de l'éther acétique, la coloration n'en est pas modifiée quantitativement. Elle paraît plutôt due à une altération du carbinol amidé lui-même : quand on évapore à sec la solution alcoolique, le résidu est partiellement soluble dans l'eau qu'il colore. Il reste une portion goudronneuse insoluble et on constate un déficit de matière.

Sans pouvoir dire exactement en quoi consiste cette altération, je dois me borner à signaler le phénomène visible qui la trahit.

3° Les carbinols amidés connus teignent la laine, la soie et le coton mordancé au tannin, qu'ils proviennent de fuchsines solides aux alcalis ou non. L'intensité de coloration est analogue à celle que l'on obtiendrait avec les fuchsines correspondantes. La nuance en est un peu différente.

Il est bien entendu que, pour faire ces constatations, la fibre textile a été préalablement passée en bain alcalin pour en enlever les traces d'acide qui peuvent s'y fixer pendant leur séjour dans un laboratoire.

On obtient ainsi de fort bonnes teintures avec la rosaniline ordinaire, la base du vert malachite et celle du violet cristallisé, toutes les trois correspondant à des fuchsines sensibles aux alcalis.

La seule conclusion que l'on puisse logiquement tirer de ces faits, c'est que la fibre textile peut, par sa substance, remplacer l'acide nécessaire à la coloration : d'où aussi la nuance différente obtenue en teinture.

Les trois dernières observations que je viens d'exposer ne sont nullement des faits nouveaux ; mais il a paru utile de les rappeler ici pour donner leur véritable signification aux expériences relatées par M. Prud'homme, et dont ce dernier tire des conclusions qu'elles ne comportent pas.

III. — Je fais observer, en terminant, que je n'ai nullement voulu établir qu'il n'existe pas de carbinols colorés : dans l'état actuel, on ne serait pas autorisé à soutenir pareille thèse. Nous sommes loins de connaître tous les carbinols amidés possibles ; il y en a qui possèdent incontestablement une coloration propre ; mais elle est très différente de celle de la fuchsine correspondante.

Ce que j'ai voulu montrer, c'est que si l'on veut résoudre le problème délicat de déterminer la constitution d'une fuchsine ou d'un carbinol, il ne suffit pas d'envisager cette seule fuchsine, mais il faut tenir compte de l'ensemble des corps de la même classe et s'assurer si la réaction observée est générale ou si elle est limitée.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Dosage rapide de l'azote nitrique dans les produits végétaux ; P. PÉCHARD (*C. R.*, t. 121, p. 758). — La méthode de dosage dont il s'agit repose sur la coloration que prend la brucine au contact de l'acide azotique libre ou dégagé d'un nitrate par l'action de l'acide sulfurique concentré. La mise en œuvre consiste à déposer une goutte du liquide renfermant le nitrate sur une assiette de porcelaine, à y mélanger une goutte d'acide sulfurique concentré et pur, et à y faire tomber quelques parcelles de brucine ; puis, à étendre successivement d'eau distillée le volume de la liqueur nitrique, jusqu'à ce que la coloration ne se produise plus. A ce moment, le volume de liquide renferme, par litre, 0^{sr},0207 d'azote nitrique, correspondant à 0^{sr},08 d'acide azotique anhydre et à 0^{sr},15 de nitrate de potasse pur. La méthode permet de doser 1 partie d'azote nitrique dans 50,000 parties d'eau.

Mode opératoire. — La matière organique est desséchée à 100°, dans une étuve, puis pulvérisée finement. On en pèse 2 grammes ou 4 grammes, suivant la richesse présumée en acide azotique. On introduit la poudre dans un petit matras à col long et étroit. On y verse 20 centimètres cubes d'eau distillée. On chauffe de manière à porter rapidement au voisinage de l'ébullition et à éviter des pertes de liquide à l'état de vapeur. A ce moment, on ferme her-

métiquement le matras; puis, on agite de temps en temps, pendant un quart d'heure, en laissant le matras dans un endroit chaud, de façon à dissoudre complètement le nitrate. Après refroidissement, on filtre sur une couche de 10 à 15 millimètres de noir animal pulvérisé et lavé, reposant au fond d'un entonnoir sur un petit tampon d'amiante peu serré. Le liquide clair et incolore qui passe est reçu dans un petit matras qui supporte l'entonnoir. Durant la filtration, on couvre l'entonnoir avec une plaque mince de verre. On recueille ainsi de 10 à 15 centimètres cubes de liquide. On ferme hermétiquement le matras jusqu'au moment du dosage.

Pour le dosage, on prélève exactement, avec une pipette graduée, 2 centimètres cubes de liqueur, qu'on place dans un verre à pied de 50 à 60 centimètres cubes. Avec une baguette cylindrique de verre, arrondie à son extrémité, de 3 millimètres de diamètre, on prélève une goutte de liquide qu'on dépose sur une assiette de porcelaine blanche, à fond bien horizontal. Avec une autre baguette identique, on prélève dans un flacon une goutte d'acide sulfurique monohydraté pur. On fait tomber cette goutte avec précaution sur la liqueur nitrique; on mélange intimement les deux liquides avec un gros fil de platine, en étalant jusqu'au diamètre d'une pièce de 50 centimes. Puis, au milieu, on fait tomber brusquement, de la pointe d'un canif, un petit bloc de brucine en fins cristaux, de la grosseur d'une tête d'épingle. Une coloration rouge intense se manifeste immédiatement à la base du gruneau de brucine et s'élargit bientôt concentriquement. Dans le verre, on ajoute alors successivement 2 centimètres cubes d'eau distillée, jusqu'à ce que la coloration cesse d'apparaître, après cinq minutes. Puis, on fait un deuxième essai plus précis, en procédant, près de la limite, par fractions de centimètre cube d'eau.

Avec un peu d'habitude, le premier essai se fera très rapidement; car, à l'intensité de la teinte rouge fournie par la brucine dans la solution même, on jugera qu'on peut immédiatement doubler, tripler, quadrupler le volume de solution, sans cesser d'obtenir la coloration.

Calcul de la teneur en azote nitrique. — Soient 2 grammes de matière sèche mis en digestion avec 20 centimètres cubes d'eau. A l'essai, pour ne plus obtenir la teinte rouge perceptible, on a dû ajouter, à 2 centimètres cubes de solution, 10^{cc},4 d'eau. Le volume est devenu $2 + 10,4 = 12^{\text{cc}},4$. Ce liquide renferme par centimètre cube 0^{gr},0000207 d'azote nitrique. Or, la quantité de ce liquide qui correspond à 1 gramme de matière solide est $10^{\text{cc}},4 \times \frac{10}{2} = 62^{\text{cc}}$.

L'azote nitrique de 1 gramme de matière est

$$0^{\text{sr}},0000207 \times 62 = 0^{\text{sr}},00128 \quad \text{ou} \quad 0,128 \text{ pour } 100.$$

Dosage en présence d'un nitrite. — Un nitrite en solution donne également la coloration par la brucine et l'acide sulfurique.

A côté des moyens connus de déceler l'acide azoteux, l'auteur recommande l'action de l'acide chlorhydrique pur et concentré, exempt de chlore, employé comme l'acide sulfurique. Il décompose les nitrites sans attaquer les nitrates et permet de reconnaître avec la brucine un nitrite, en présence d'un nitrate.

Quand on voudra doser exactement l'azote nitrique, on cherchera d'abord la présence de l'azote nitreux. On le dosera par les procédés ordinaires (Trommsdorf, Griess, Piccini). Puis, dans l'essai à la brucine par l'acide sulfurique, lorsque, par la dilution, la coloration aura diminué d'intensité, on ajoutera à la goutte de solution une fine gouttelette d'eau de chlore, prélevée avec le fil de platine. On mélangera intimement. Après trois minutes, on ajoutera l'acide sulfurique, puis la brucine. L'action du chlore sur le nitrite est très rapide, presque instantanée, quand le nitrite est très dilué. Un léger excès de chlore ne nuit pas d'ailleurs à la réaction, n'atténue pas la coloration. L'acide chlorhydrique, en grand excès, n'est pas nuisible.

Ce dernier essai fournit, à l'état d'azote nitrique, la totalité de l'azote oxygéné. Pour avoir l'azote nitrique même contenu dans la solution primitive, on retranchera du résultat la quantité d'azote nitreux trouvée précédemment.

La présence d'un sulfite, d'un sulfure, d'un acétate n'atténue pas la coloration de la brucine.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité des matières colorantes organiques artificielles, de leur préparation industrielle et de leur application ; par **Léon LEFÈVRE**, ingénieur, préparateur de chimie à l'École polytechnique ; préface de **Edouard GRIMAU**X ; 2 volumes grand in-8° avec 31 figures inédites et 261 échantillons teints ou imprimés. Paris, A Masson, éditeur, 1896.

L'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille est née, en 1856, des travaux du savant anglais Perkin ;

elle prit en France un développement rapide et, pendant quinze à vingt ans, ce pays tint le premier rang dans cette industrie par l'importance de ses usines et la valeur des découvertes de ses chimistes ; puis l'Allemagne entra en ligne, elle s'empara de la place que nous occupions et elle la conserve depuis cette époque avec un éclat et un succès incontestés.

Les causes de ce changement sont multiples et on les a signalées à diverses reprises ; il en est une, peut-être capitale, sur laquelle l'attention ne s'était pas portée : c'est l'absence de publications françaises tenues au courant des transformations et du développement scientifique de cette industrie ; tandis que les ouvrages allemands spéciaux abondent, on ne saurait signaler en France aucun livre récent et complet sur cette matière ; savants et industriels se plaignent de ne pas arriver à connaître les découvertes qui se font presque journellement ; ils renoncent à diriger leurs recherches vers des sujets où leurs efforts, trop souvent, aboutissent à des résultats signalés dans quelque brevet d'invention inconnu d'eux.

J'imagine que M. Léon Lefèvre, en préparant pour ses propres travaux de laboratoire l'étude bibliographique de telle ou telle question, s'est rendu compte à la fois de cette lacune et de l'étendue du service qu'il nous rendrait en la comblant ; il n'a pas hésité à tenter la rédaction d'un traité où fussent signalées toutes les matières colorantes préparées jusqu'à ce jour ; il a étudié, analysé, classé des milliers de documents, et c'est le résultat de ce travail colossal, unique, qu'il nous présente aujourd'hui. Nous devons l'en remercier au nom de tous les hommes de science et d'industrie, et nous remercions en même temps l'éditeur éminent qui n'a reculé devant aucuns frais pour nous offrir un ouvrage irréprochable sous tous les rapports.

La première impression qu'on éprouve en ouvrant ces deux gros volumes est une sorte d'inquiétude de ne pouvoir suivre l'auteur dans cette étude complexe et touffue ; elle disparaît dès qu'on a saisi la méthode et les procédés de classification suivis : l'un et l'autre moyen sont excellents. L'auteur a tout dit, et l'a dit clairement.

Je désire, en ces quelques lignes, exposer le plan adopté par M. Lefèvre et, par une analyse rapide, montrer l'intérêt que présente son *Traité*.

Après avoir défini la « matière colorante », il rappelle les idées théoriques émises sur l'influence des groupements capables de donner à une substance chimique le pouvoir colorant ; il fait connaître les divers chromophores de Witt et rattache à eux les vingt

séries de couleurs décrites dans son ouvrage; pour classer ces séries, il s'est guidé sur les propriétés chimiques qui permettent de passer de l'une à l'autre en allant du moins complexe au plus complexe.

Il commence donc par les plus simples, les nitrés (1^{re} cl.); une réduction ménagée les transforme en azoxy (2^e cl.); une réduction plus avancée conduit aux azoïques (3^e cl.); enfin on arrive aux hydrazoïques (4^e cl.). Passant à la série de la diphénylamine, il décrit les indamines, les indophénols, les oxy- et les thio-indamines et indophénols, enfin les azines. Les colorants, dont l'étude suit, dérivent en général d'un carbure; ils sont classés en couleurs du naphthalène, des bases quinoléiques, du diphényl- et triphénylméthane, de l'anthracène; puis viennent les quinone-oximes et enfin l'indigo.

Chacun de ces chapitres comprend, après un historique très étudié de la découverte des produits qui y sont signalés, une partie scientifique et une partie technique.

Dans la première, on décrit leurs caractères généraux, leur composition avec leurs formules rationnelles, enfin leur nom chimique usuel et leur nom commercial. Une critique serrée des formules adoptées précède les vues personnelles de l'auteur; si jusqu'ici on est tenu à une grande réserve sur les causes qui font que telle ou telle substance chimique est une matière colorante, on connaît du moins un certain nombre de relations entre les corps colorés et les corps incolores; on connaît aussi, et d'une façon plus certaine, l'influence des groupes sur la nuance des couleurs. Les hypothèses auxquelles ces questions ont donné lieu et les discussions scientifiques qu'elles ont entraînées sont exposées avec un soin particulier. Puis viennent la description de chacun des colorants du groupe, de leurs modes d'obtention, de leurs propriétés, et un exposé détaillé des procédés d'application et des réactions qui permettent de les différencier.

Dans la deuxième partie, l'auteur pénètre dans les usines, nous fait assister aux travaux industriels en accompagnant cet exposé de figures représentant les appareils employés et la disposition générale des ateliers. Quelques centaines d'échantillons complètent ces descriptions et présentent un intérêt spécial, beaucoup d'entre eux faisant connaître les colorants les plus récemment découverts.

Chaque chapitre comprend, en outre (et c'est une innovation des plus heureuses), une série de tableaux, véritable répertoire complet des couleurs du groupe, une bibliographie des publications où

les travaux originaux ont paru, enfin la liste des brevets d'invention pris sur chaque sujet, avec le nom des inventeurs et une analyse du brevet. Cette partie de l'ouvrage mérite d'être signalée particulièrement : elle sera du plus grand secours aux savants, dont les recherches seront encore facilitées par les deux tables qui terminent le second volume : table générale des matières, comprenant le nom de tous les colorants signalés dans l'ouvrage ; liste chronologique des numéros de tous les brevets d'invention avec l'indication des pages où ils sont décrits.

Tel est le plan général adopté par M. Lefèvre : il ne laisse guère place à la critique et je voudrais, par l'analyse plus détaillée d'un des deux chapitres les plus importants (couleurs azoïques ou couleurs du triphénylméthane) qui occupent chacun près de 500 pages, faire saisir la méthode excellente suivie par l'auteur.

Prenons comme exemple le chapitre des azoïques. Par la variété et l'éclat de ses produits, la facilité de leur préparation ou de leur application sur les fibres animales et végétales, par le nombre immense de corps auxquels il a donné naissance, ce groupe de colorants est sans doute le plus important. Il suffit, on le sait, de faire agir l'acide nitreux sur une amine pour la transformer en un composé incolore (diazotique) qui, combiné avec un phénol ou une autre amine, donne naissance à un colorant (azoïque). Toutes les amines connues ont été soumises à ces réactions, on les a fait réagir sur tous les corps susceptibles d'être ainsi transformés en azoïques, et il n'est en quelque sorte pas de jour où l'on ne signale l'apparition d'un nouveau colorant de cette série. Comment se retrouver dans cette immensité et s'assurer que la réaction qu'on a en vue n'a pas déjà été tentée ailleurs ?

M. Lefèvre, après avoir exposé les lois générales de la formation des diazoïques et des azoïques dans les différents cas possibles, leurs propriétés générales et leurs modes d'emploi, étudie les amines diazotables, premier terme de la réaction, puis les corps sur lesquels elles doivent réagir, deuxième terme. Il divise les amines en quatre groupes principaux en partant des plus simples, c'est-à-dire ceux qui, après diazotation, renfermeront un $-Az=Az-$ et conduiront aux monoazoïques, pour terminer avec les diamines primaires complexes renfermant deux $-Az=Az-$ et conduisant aux octoazoïques.

Voici par exemple le premier groupe :

97 bases primaires y sont étudiées : elles se suivent selon le nombre d'atomes de carbone formant le noyau ou liés directement

à ce noyau, et chacune d'elles comprend ses dérivés substitués, soit par les corps simples Cl, I, Br, etc., soit par les groupements : CH_3 , CO^2H , etc. ; AzH_2 , AzO^2 , etc. ; O, OH, etc. ; S, SO^2 , SO^3H , etc.

Quant aux seconds termes, ceux auxquels l'amine diazotée doit s'unir, ils forment également l'objet d'une étude détaillée, d'autant plus intéressante qu'un grand nombre d'entre eux sont inconnus dans la littérature chimique ordinaire, leurs propriétés et leurs modes de préparation ne figurant que dans les brevets d'invention : ainsi en est-il des nombreux dérivés sulfonés des amines, des naphthols, des phénols, des dioxynaphtolènes, des aminonaphtols, etc.

A la suite de cet exposé préliminaire, l'auteur a dressé 97 tableaux présentant la liste des combinaisons azoïques des 97 bases diazotables du premier groupe. Chaque tableau est divisé en cinq colonnes :

Dans la première, on voit le nom de 116 amines ou phénols sur lesquels on a fait réagir l'amine diazotée ;

Dans la seconde, la formule développée des couleurs obtenues ;

Dans la troisième, la littérature ;

Dans la quatrième, le nom commercial ;

Dans la cinquième, les propriétés et les observations.

Chacun des quatre groupes des amines diazotables est successivement étudié et présenté de la même façon. Avec un peu d'habitude, on peut, en peu d'instant, retrouver une couleur azoïque quelconque.

Le chapitre des azoïques se termine par la description des procédés techniques employés dans leur fabrication et des modes d'application sur les fibres animales ou végétales. A ce dernier chapitre est jointe une série de plus de 70 échantillons représentant les types principaux de cette classe de colorants.

J'espère avoir réussi, par ces exemples que j'aurais pu multiplier, non seulement à montrer l'importance considérable de l'œuvre de M. Lefèvre, mais encore à faire comprendre qu'elle répondait à un réel besoin ; la lacune que j'ai signalée en commençant cette analyse est comblée, et tous ceux qui s'intéressent au développement de cette belle industrie scientifique trouveront dans le *Traité des matières colorantes* les moyens qui leur manquaient jusqu'ici de la faire progresser.

CH. LAUTH.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 14 FÉVRIER 1896.

Présidence de M. MOISSAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. le Président remercie la société de l'honneur qu'elle lui a fait en le nommant président.

Est nommé membre non résident :

M. D. FOURNIER, chimiste essayeur, 8, rue Ventura, à Marseille.

Est proposé pour être membre résident :

M. CARRION, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, présenté par MM. LEXTREIT et WINTER.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. CHEVASSUS, préparateur à la Faculté de Lyon, présenté par MM. ÉTAIX et BÉHAL;

M. SECRÉTANT (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon, présenté par MM. FRIEDEL et GENVRESSE;

M. BOURCET (Paul), étudiant en médecine, 2, rue de la Préfecture, à Besançon, présenté par MM. FRIEDEL et GENVRESSE.

M. CARNOT fait hommage à la société d'un volume intitulé : *Méthodes d'analyse des fontes des fers et des aciers.*

M. BEILSTEIN fait hommage à la société de son livre *Handbuch der organischen Chemie.*

M. POULENC (Camilles), fait hommage à la société d'un volume intitulé : *Les nouveautés chimiques.*

M. M. PRUD'HOMME a déposé un pli cacheté à la date du 14 février 1896.

M. MOUREU a préparé la vératrylamine $C^6H^3 \begin{matrix} \nearrow AzH^3 (1) \\ \leftarrow OCH^3 (3) \\ \searrow OCH^3 (4) \end{matrix}$ par réduction du dérivé nitré correspondant.

C'est une base soluble dans l'eau, fusible à 85-86°, et distillant dans le vide sans décomposition. La constitution en a été établie en diazotant la base en présence de cyanure cuivreux; le nitrile ainsi formé, fusible à 67-68°, donne, par saponification, l'acide

vératrique, de constitution connue $C^6H^3 \begin{matrix} \leftarrow CO^2H (1) \\ \leftarrow OCH^3 (3) \\ \searrow OCH^3 (4) \end{matrix}$. Le chloro-platinate de vératrylamine fond à 220° en se décomposant.

La benzoylvératrylamine fond à 177°. La vératrylamine, diazotée en présence de poudre de cuivre et d'acide bromhydrique, donne

le bromovératrol $C^6H^3 \begin{matrix} \leftarrow Br (1) \\ \leftarrow OCH^3 (3) \\ \searrow OCH^3 (4) \end{matrix}$, liquide huileux, entraînable par

la vapeur d'eau, distillant à 250-254°. Ce corps a refusé de réagir sur l'iodure d'allyle en présence de sodium et d'éther absolu, ce qui eût réalisé la synthèse du méthyleugénol et établi expérimentalement la constitution de l'eugénol.

C'est dans une tout autre réaction (communication antérieure), que l'auteur a trouvé la solution du problème qu'il s'était posé.

M. URBAIN présente une note préliminaire sur les acétylacétonates des terres rares. Il a préparé l'acétylacétonate de thorium soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, l'éther. Ce composé fond à 165° et se sublime dans le vide. L'auteur en a déterminé le poids moléculaire par la méthode cryoscopique, en employant le bromure d'éthylène comme dissolvant. Il a trouvé ainsi le nombre 630, ce qui fait attribuer à ce corps la formule $Th[C^5H^7O^3]^4$.

M. Urbain pense que la recoloration par les aldéhydes de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux provient de la condensation du groupe aldéhydique avec la fonction amine.

Il a constaté que la réaction est la même avec la fuchsine décolorée par l'acide *chlorhydrique*. On obtient ainsi des colorations variables suivant les aldéhydes.

M. LACHAUD présente une note sur les propriétés du noir animal au point de vue de l'absorption des produits colorants et autres. Ces propriétés sont semblables à celles que l'on peut constater sur la terre végétale et on peut les constater également sur beaucoup de corps définis, bases, carbonates alcalino-terreux, etc.

M. MAUMENÉ signale une erreur très fréquente dans l'étude des aldéhydes (et des corps analogues) lorsqu'on les combine avec le prétendu bisulfite de soude.

Ce sel doit être formé, d'après la loi, dans les conditions ordinaires vers $+15^{\circ}$,

De SO^2	32.0		
Et de $32 \times \frac{3}{5}$	19.2	de NaO et non	$31.2 = 15.5$
Sel anhydre	51.2		

peut s'unir à 51.2 de HO comme les sels de soude en général, qui en prennent parfois davantage, $5/3$, etc.

On doit avoir ainsi :

			Atomes (anciens équivalents).
SO^2	32.0	31.25	1.615
NaO	19.2	18.75	1.000
HO	51.2	50.00	9.186
	<u>102.4</u>	<u>100.00</u>	

Deux analyses de M. Maumené lui ont donné ces nombres :

SO^2	31.25	31.24
NaO	18.75	18.72
HO	49.98	50.04
	<u>99.98</u>	<u>100.00</u>

L'analyse faite par Fourcroy et Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.*, t. 24, p. 264) a donné :

SO^2	31.2
NaO	18.8
HO	50.0
	<u>100.0</u>

A basse température, le sel absorbe de l'acide SO^2 mais il ne donne dans les cristaux, ni $(\text{SO}^2)^2$ rigoureusement, ni $(\text{SO}^2)^3$.

Fluo-bromure de molybdène.

Atterberg présente $\text{Mo}^6, \text{Br}^4 \text{F}^2 (\text{OH})^6$ (*Bull. Soc. chim.*, t. 18, p. 22).

	Trouvé.				Calcul légal.	
Mo^6	288	41.14	44.80	(par diff.)	288.00	44.57
Br^4	320	45.71	44.67		288.00	44.57
F^2	38	5.43	4.53	$\frac{3}{29}$	29.80	4.64
$(\text{HO})^6$	54	7.72	6.00	$\frac{1}{15}$	40.00	6.25
	<u>700</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>		<u>646.20</u>	<u>100.00</u>

41.14 — 44.80 = — 3.66	44.57 — 41.80 = — 0.23
45.71 — 44.67 = + 1.04	44.57 — 44.67 = — 0.10
5.43 — 4.53 = + 0.90	4.61 — 4.54 = + 0.08
7.72 — 6.00 = + 1.72	6.25 — 6.00 = + 0.25
Somme des diff... 7.32	0.66
$\frac{7.32}{0.66} = \frac{11.09}{1.000}$	

M. GRIMBERT étudie les produits de la fermentation du xylose sous l'influence du pneumobacille de Friedländer et les compare à ceux fournis par la fermentation de l'arabinose dans les mêmes conditions.

Tandis que l'arabinose donne de l'acide lactique *gauche* et pas d'alcool éthylique, le xylose donne de l'acide succinique et de l'alcool.

100 grammes de sucre en fermentant ont produit :

	Arabinose.	Xylose.
Alcool éthylique.....	0.0	6.93
Acide acétique.....	36.13	13.40
Acide lactique gauche.....	49.93	traces
Acide succinique.....	0.0	19.86

Ces résultats sont à rapprocher de ceux fournis par la fermentation de la dulcité et de la mannite, et exposés dans une précédente communication.

M. Grimbert rapproche de ces faits le cas d'un *bacterium coli* qui lui a donné de l'acide succinique avec le lactose et de l'acide lactique gauche avec le glucose, et qui, par conséquent, semble se rapprocher par ses propriétés chimiques du pneumobacille de Friedländer.

M. ROSENSTIEHL adresse une note « sur quelques réactions propres aux fuchsines et aux carbinols amidés ». L'auteur rappelle que M. Prud'homme, pour expliquer la solidité aux alcalis, des teintures du « bleu patenté » lui assigne la constitution d'un carbinol ; sans discuter cette formule, qui est sans analogue, il montre que quelques-unes des réactions sur lesquelles M. Prud'homme s'appuie, ne sont pas particulières au « bleu patenté », mais qu'elles sont communes à d'autres fuchsines ; telle est : 1° la formation de benzidine alcoylée par oxydation à l'aide du bioxyde de plomb ; 2° la coloration des solutions alcooliques des carbinols ; 3° enfin la propriété de ces derniers de teindre, à la manière des fuchsines, la laine, la soie et le coton mordancé. Pour établir la formule de constitution d'une fuchsine, il ne suffit pas d'envisager la seule

réaction de cette dernière, il faut s'assurer que ces réactions lui appartiennent en propre, et ne sont pas communes à d'autres fuch-sines.

MM. DUPONT et CHARABOT ont recherché si l'huile d'olive ne renferme pas de soufre comme l'huile de coton. Un échantillon d'huile, de provenance non douteuse, a été soumis à l'entraînement par un courant de vapeur d'eau.

L'eau recueillie était légèrement trouble et dégageait l'odeur caractéristique de l'huile employée. En extrayant à l'éther, ils ont obtenu, après évaporation du dissolvant, quelques gouttes d'un liquide huileux, doué d'une odeur désagréable. Cette matière a été oxydée par l'acide nitrique et le chlorate de potassium. Le produit de l'oxydation, traité par le chlorure de baryum, a donné un abondant dépôt de sulfate de baryte.

L'huile d'olive, comme l'huile de coton et sans doute les autres huiles végétales, renferme donc une matière sulfurée volatile. Les auteurs insistent sur le peu de fond qu'il y a lieu de faire, dans la recherche des adultérations de l'huile d'olive, sur les méthodes basées sur des colorations produites par le nitrate d'argent.

M. FRIEDEL présente une note de M. Secrétant sur l'action du perchlorure de phosphore sur l'hydroquinone et sur la résorcine.

M. BÉHAL présente une note de M. G. Perrier sur la propylnaph-tylcétone- β .

M. MOISSAN présente le premier fascicule de l'ouvrage de MM. Seyewetz et P. Sisley, intitulé : *Chimie des matières colorantes artificielles*.

La Société a reçu du ministère de l'Instruction publique un livre intitulé : *Ville d'Angers, Congrès scientifique à l'occasion de l'exposition nationale de 1895* ; et *Programas de química organica y sus practicas*, par M. le Dr Miguel Bonet y Amigo, professeur à l'Université de Barcelone.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1896.

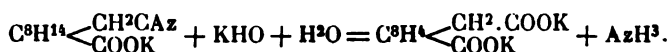
Présidence de M. HALLER.

M. HALLER communique ses recherches sur la transformation de l'acide camphorique droit en camphre droit.

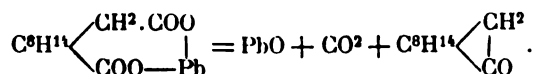
Il chauffe en tube scellé du campholide à 230-240° avec la quantité théorique de cyanure de potassium pur. Il se forme, dans ces conditions, du cyanocampholate de potassium :



Ce cyanocampholate, chauffé pendant quelques heures avec une solution à 30 0/0 de potasse caustique, donne naissance à l'homocamphorate de potassium :

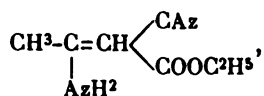


Par double décomposition avec l'acétate de plomb, l'homocamphorate de potassium fournit de l'homocamphorate de plomb qui, calciné avec précaution, donne naissance à du camphre droit, comme l'a montré M. Haller dans sa conférence faite à la Société chimique de Paris, le 2 juin 1887 :



Le camphre ainsi obtenu possède les propriétés du camphre droit ordinaire.

M. HELD. — Dans ses recherches sur l'acétylcyanacétate d'éthyle, M. Held a obtenu, par l'action de l'ammoniaque sur cet éther, deux corps : l'un, l'éther amidoacétylcyanacétique



l'autre, dont il n'a pu encore déterminer la constitution, répond à

la formule $C^7H^6Az^2O^2$, dans lequel seule la présence d'un groupe CAz a été constatée. Ce dernier corps jouit de propriétés acides très prononcées et donne naissance à des combinaisons salines cristallisées déjà étudiées.

En traitant le dérivé sodé de ce corps par une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium, on obtient, non pas un produit d'addition, mais un produit de substitution répondant à la formule $C^7H^5IAz^2O^2$, capable de fournir des combinaisons salines bien définies. Les sels d'argent, de sodium, de plomb, le sel ammoniacal ont été analysés. Tous ces composés sont très instables et perdent de l'iode à des températures peu élevées, variables avec chacun d'eux.

Par ébullition avec l'eau, l'acide $C^7H^5IAz^2O^2$ perd tout son iode, et il se forme un nouveau dérivé ayant encore des propriétés acides, mais moins accentuées. Il n'a pas encore été possible de purifier ce produit suffisamment pour l'analyse. Par hydrogénation, le dérivé iodé régénère l'acide primitif $C^7H^6Az^2O^2$.

Ce dernier paraît identique avec celui obtenu récemment par M. Guareschi (*Atti d. Acad. di Torino*, t. 2, p. 46) en faisant agir l'ammoniaque sur un mélange d'éther acétylacétique et d'éther cyanacétique, et sur lequel M. Held reviendra dans une prochaine communication.

MM. MESLANS et GIRARDET ont repris l'étude des fluorures d'acides. Ils ont vérifié la généralité des procédés de formation de ces corps indiqués précédemment par M. Meslans. Ils décrivent le fluorure de propionyle et le fluorure de benzoyle, qu'ils ont obtenus avec des rendements presque théoriques en faisant réagir sur le fluorure de zinc les chlorures d'acides correspondants. Les fluorures d'acides sont plus stables que les chlorures en présence de l'eau. Ils réagissent plus vivement que ceux-ci sur le gaz ammoniac pour donner l'amide qui leur correspond.

M. GUNTZ indique quelques propriétés des métaux retirés de leurs amalgames à basse température. Il montre comment on peut expliquer leurs réactions si énergiques en supposant que les métaux qui sont, d'après les expériences de Ramsay, à l'état atomique en dissolution dans le mercure, le restent quand le départ du mercure se fait à basse température. Ce fait présente une grande importance pour les réactions thermiques.

M. FÉRÉE prépare l'amalgame de molybdène par électrolyse d'une solution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique. Il

emploi pour cela l'appareil qui lui a servi pour obtenir l'amalgame de chrome, appareil composé d'une cloche à douille dans le fond de laquelle on a placé du mercure qui constitue le pôle négatif. L'anode est formée par une tige de platine.

Comme pour le chrome, l'expérience ne réussit bien que dans certaines conditions. M. Férée n'a pu obtenir d'amalgame avec une électrode négative de 9^{me},5 et 27 ampères, soit 2,84 ampères par centimètre carré d'électrode. Au contraire, il a préparé une certaine quantité d'amalgame avec un courant de 5 ampères par centimètre carré. Les rendements sont loin d'être théoriques. Cet amalgame est très peu altérable à l'air ; M. Férée espère en donner prochainement la formule. Distillé dans le vide à 250°, il laisse un résidu noirâtre de molybdène, pyrophorique à froid. Le produit d'oxydation est également une poudre de même aspect, dont la formule sera donnée prochainement.

M. Minguin. — En soumettant à des cristallisations successives du succinate de bornéol provenant d'un bornéol artificiel ($\begin{smallmatrix} + & - \\ \alpha & \beta \end{smallmatrix}$) (1), on obtient des cristaux dont le point de fusion varie depuis + 65° jusqu'à + 79° et les pouvoirs rotatoires correspondants depuis -1° jusqu'à + 35°. Ces résultats sont conformes à ceux de M. Haller (2).

Ce même succinate de bornéol, soumis à l'action de l'acide chromique, donne de l'eau et de l'acide carbonique. Le succinate de bornéol restant, saponifié, fournit du bornéol de pouvoir rotatoire + 36°.

Dans les mêmes conditions, un acétate de bornéol de pouvoir rotatoire sensiblement nul nous a fourni du bornéol de + 35°. On n'a jamais pu isoler l'acétate d'oxyisocamphol de Schrötter (3). Il résulte de ce qui précède que les éthers β sont plus solubles que les éthers α , que le point de fusion des éthers β est moins élevé que celui des éthers α et que la vitesse d'oxydation des éthers β est plus grande que celle des éthers α .

Faisons remarquer aussi que cette oxydation des éthers permet d'obtenir du bornéol droit stable exempt de bornéol instable.

(1) Voir *Dictionnaire de Vurtz*, suppl., p. 856.

(2) *Ibid.*, p. 867.

(3) *Mon. f. Ch.*, t. 2, p. 224.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 45. — Oxyiodures de zinc ; par M. TASSILLY.

Les oxychlorures et les oxybromures de zinc ont été l'objet de recherches de la part de divers savants, et l'histoire de ces corps semble épuisée. Il n'en est pas de même des oxyiodures.

I. — Müller a signalé (1) un oxyiodure de zinc obtenu en dissolvant à chaud l'oxyde de zinc dans l'iodure de zinc. Par refroidissement il se dépose un corps dont l'auteur n'a d'ailleurs pas indiqué la composition. En répétant ces expériences, j'ai constaté qu'on obtenait, en réalité, un mélange d'un corps cristallisé et d'oxyde de zinc.

En opérant en tube scellé, les résultats sont meilleurs. On chauffe pendant douze heures, à 150°, 20 grammes d'iodure de zinc dissous dans 20 grammes d'eau et 2 décigrammes d'oxyde de zinc hydraté.

Les parois du tube se tapissent de petits cristaux blancs qui, vus au microscope, se présentent sous la forme de lamelles hexagonales agissant sur la lumière polarisée et qu'il est facile de séparer de l'oxyde de zinc en excès formant un magma au fond du tube. On obtient environ 1 gramme d'oxyiodure en opérant dans douze tubes scellés.

L'eau-mère, traitée par l'eau, a donné de l'oxyde de zinc.

Les cristaux, séchés entre des feuilles de papier, puis soumis à l'analyse, ont fourni les chiffres suivants :

I. Iode.....	{	18.29 18.25	} 18.27
Zinc.....	{	44.11 44.18	} 44.14

Ces mêmes cristaux, lavés à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus une solution de nitrate d'argent, puis séchés à 100°, n'ont pas subi de modifications apparentes. Ils ont donné à l'analyse :

		Trouvé.	Calculé.
II. Iode.....	{	17.13 17.21	17.17
Zinc.....	{	43.71 43.77	
		43.74	43.91

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. 26, p. 441; 1842.

ce qui correspond au corps



Le corps analysé en I est sans doute le même, souillé par un peu d'eau-mère, riche en iodure de zinc.

Cet oxyiodure de zinc n'est pas attaqué par l'eau froide, difficilement par l'eau bouillante.

Soumis à un courant d'air chaud, il ne perd pas d'eau à 120° et commence à se décomposer vers 180° avec production de vapeurs d'iode.

II. — Millon a signalé un oxyiodure obtenu en ajoutant à une solution d'iodure de zinc une quantité de potasse insuffisante pour précipiter complètement le zinc. En opérant de même avec l'ammoniaque, on obtient un corps cristallin se présentant au microscope sous la forme de fines aiguilles enchevêtrées et agissant sur la lumière polarisée.

	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	{ 42.32 42.01 }	42.29
I.....	27.74	27.54

Ce corps semble répondre à la formule $\text{ZnI}^{25}\text{ZnO}^{11}\text{H}^{20}$; il est décomposable par l'eau et renferme toujours une faible proportion d'ammoniaque.

III. — Certains chlorures et bromures de zinc ammoniacaux, traités par l'eau, fournissent des sels basiques.

Les iodures de zinc ammoniacaux $\text{ZnI}^{24}\text{AzH}^3$ (obtenu par voie humide) et $\text{ZnI}^{25}\text{AzH}^3$ (obtenu par voie sèche), traités par un excès d'eau, donnent de l'oxyde de zinc. Chauffés en tube scellé avec une petite quantité d'eau, ils fournissent tous deux des cristaux répondant sensiblement à la formule $\text{ZnI}^{24}\text{AzH}^3$.

En faisant agir l'oxyde de zinc sur l'iodure d'ammonium dissous, j'ai obtenu un corps cristallisé répondant à la formule $3\text{ZnI}^{25}\text{AzH}^33\text{H}^{20}$.

	Trouvé.	Calculé.
Zn.....	17.57	17.8
I.....	69.1	69.5
AzH ³	8.1	7.7

Ce corps, traité par l'eau, n'a pas fourni d'oxyiodure.

On est donc en droit de conclure que, si on peut considérer les chlorures de zinc ammoniacaux comme des générateurs d'oxychlorures, la réaction, déjà plus difficile avec les bromures, ne se produit pas avec les iodures.

**N° 46. — Contribution à l'étude du thorium ;
par M. G. URBAIN.**

1° Quand on veut obtenir de la thorine en partant de la thorite, on traite cette dernière par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité pour insolubiliser la silice. On sépare le plomb et l'étain par l'hydrogène sulfuré dont on se débarrasse ensuite par ébullition. On ajoute un peu d'eau de chlore pour peroxyder le fer et l'on précipite par l'acide oxalique, si le minéral ne contient pas des quantités notables de terres alcalines. Les oxalates sont ensuite calcinés et les oxydes transformés en sulfates anhydres que l'on dissout en les projetant par petites portions dans l'eau glacée.

Cette opération est assez délicate, surtout si l'on opère sur de grandes quantités, parce que les sulfates du groupe cérique ont une grande tendance à s'hydrater et deviennent, de ce fait, très difficiles à dissoudre. Il faut donc avoir bien soin de débarrasser ces sulfates de toute trace d'acide libre et de ne les projeter que petit à petit dans l'eau si l'on veut les dissoudre totalement. J'ai constaté que la présence de l'acétate d'ammoniaque augmente énormément la solubilité de tous les sulfates du groupe.

Une dissolution saturée à froid d'acétate d'ammoniaque et étendue de deux fois son volume d'eau, dissout instantanément le sulfate de thorium cotonneux. Les sulfates doubles potassiques de thorium, cérium, lanthane et didyme se dissolvent très aisément dans le même réactif et la dissolution ne précipite pas à l'ébullition.

Le sulfate de thorium à $8H^2O$, traité par une dissolution saturée d'acétate d'ammoniaque, donne un feutre composé de fines aiguilles d'acétate de thorium. En solution plus étendue, la dissolution est complète. Elle précipite légèrement à l'ébullition, en même temps qu'il s'élimine de l'acide acétique, et le louche ne disparaît ni par addition d'eau, ni par addition d'acide acétique, mais par addition d'acide chlorhydrique. La présence de l'acide acétique libre diminue beaucoup la solubilité des acétates.

Le formiate d'ammoniaque paraît se comporter d'une manière différente ; je me propose de revenir sur ce sujet.

Le procédé de purification du thorium, tel que l'a décrit Nelson, est long et pénible. La méthode qui consiste à précipiter le thorium à l'état de sulfate cotonneux, donne de très mauvais résultats.

La dissolution de l'oxalate dans l'oxalate d'ammoniaque entraîne de fortes proportions de cérium. La méthode à l'hyposulfite ne

donne guère de meilleurs résultats que les précipitations incomplètes par les alcalis. Toutes ces méthodes ne permettent d'avoir du thorium sensiblement pur, que si l'on multiplie les traitements.

2° J'ai obtenu très rapidement du thorium ne décélant plus aucune trace de cérium, par l'action de l'eau oxygénée sur son hydrate, en faisant l'acétylacétone. J'ai employé à cet effet un thorium relativement propre que j'avais obtenu de la manière suivante : J'avais traité les oxalates bruts par l'oxalate d'ammoniaque. Au lieu de précipiter l'oxalate de cette dissolution par un acide, j'ai trouvé plus pratique de précipiter par l'ammoniaque. J'ai dissous l'hydrate obtenu dans l'acide chlorhydrique et j'ai fait une seconde précipitation à l'état d'hydrate par l'hyposulfite de soude. J'ai constaté que ce dernier réactif ne précipite pas l'oxalate double de thorium et d'ammoniaque.

L'acétylacétone de thorium s'obtient très facilement en traitant l'hydrate de thorium, en suspension dans l'alcool étendu, par l'acétylacétone. On évapore presque à sec au bain-marie et l'on reprend par le chloroforme qui dissout l'acétylacétone de thorium et l'abandonne par évaporation lente en cristaux nets.

J'ai pris son poids moléculaire dans le bromure d'éthylène par la méthode cryoscopique.

Matière employée.....		gr
Poids du dissolvant.....		1,308
Abaissement.....		94,157
		0,26
	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire.....	630	628.4

En admettant comme poids atomique le nombre trouvé par Nelson (th. = 232,4).

J'ai dosé le thorium en traitant l'acétylacétone par l'acide nitrique et calcination du nitrate

Matière employée.....		gr
Thorine trouvée.....		0,570
		0,241
	Trouvé.	Calculé.
Soit 0/0.....	42.2	42.1

La combustion m'a donné les nombres suivants :

Matière employée.....		gr
Eau.....		0,570
Acide carbonique.....		0,115
		0,389

Total des analyses.

	Trouvé.		Calculé.
Th.....	37.09	} 79.38	36.98
C.....	37.75		33.19
H.....	4.54		4.45
O.....	"		20.38
Total.....			100

L'acétylacétonate de thorium correspond donc à la formule $\text{Th}[\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^2]^4$.

Dans ces conditions, l'hydrate de cérium se transforme en un corps amorphe gris, presque insoluble dans le chloroforme et dans l'alcool. L'analyse de ce composé lui attribue une composition mal définie qui se rapproche de celle d'un sel basique $\text{CeO-CH} \begin{matrix} \text{COCH}^3 \\ \text{COCH}^3 \end{matrix}$.

On obtient également bien l'acétylacétonate de thorium par double décomposition entre l'acétylacétonate de sodium et un sel quelconque de thorium. On agite la liqueur avec du chloroforme que l'on distille ensuite.

3° L'acétylacétonate de thorium, peu soluble dans l'eau, est soluble dans la plupart des dissolvants organiques. Très soluble dans l'alcool et le chloroforme, il l'est moins dans l'éther et le bromure d'éthylène.

Ses cristaux appartiennent au système clinorhombique. Provenant de l'éther ou du chloroforme, ils se présentent sous forme de prismes allongés

$$e' : e' = 82^\circ, 16'$$

$$e' : m = 30^\circ, 05'$$

$$m : m = 80^\circ, 55'$$

Provenant du bromure d'éthylène, ils se présentent sous forme de cristaux microscopiques.

L'acétylacétonate de thorium fond à $171-172^\circ$ et se sublime dans le vide.

(Travail fait au Laboratoire de M. Friedel.)

N° 47. — Sur les modifications moléculaires et la multirotation des sucres (suite); par M. C. TANRET.

Action de l'alcool sur l'isodulcrite. Isodulcrite β anhydre. — I. On obtient l'isodulcrite β anhydre en faisant cristalliser dans l'alcool l'isodulcrite déshydratée à $90-100^\circ$. A cet effet, on dissout à chaud

l'isodulcite dans son poids d'alcool bien exempt d'eau, et après refroidissement, on amorce la cristallisation avec une parcelle de sucre anhydre : en quelques heures, le tout se prend en une masse de fines aiguilles. On dessèche le produit dans le vide sur l'acide sulfurique.

Cette isodulcite est dextrogyre et son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +10^\circ,1$ est invariable. Chauffée à 100° elle ne perd pas sensiblement de poids (0,002 après cinq jours de vide) : c'est donc de l'isodulcite β anhydre. Contrairement à l'isodulcite β hydratée, l'isodulcite β anhydre est stable à 100° et ne se transforme pas en isodulcite γ . Elle est très hygrométrique et, en fixant de l'eau, elle régénère de l'isodulcite α lévogyre.

Quand on dissout l'isodulcite dextrogyre dans l'alcool absolu, son pouvoir rotatoire diminue peu à peu, puis change de sens et en vingt-quatre heures devient $\alpha_D = -10^\circ,3$; elle est ainsi changée en isodulcite lévogyre.

II. On peut encore obtenir l'isodulcite β en déshydratant l'isodulcite ordinaire par l'alcool absolu, mais dans ce cas le rendement est faible et le produit moins pur. Une solution alcoolique saturée à chaud ne laisse déposer en refroidissant que des cristaux d'isodulcite hydratée $C^6H^{12}O^5 \cdot H^2O$, tandis que l'hydrate resté en solution s'est dissocié. Ainsi, après avoir dissous 9^{rr},50 d'isodulcite dans 22 centimètres cubes d'alcool, j'ai recueilli, après trois jours, 7 grammes d'isodulcite $C^6H^{12}O^5 \cdot H^2O$ et la liqueur surnageante mise à évaporer dans le vide sur l'acide sulfurique et après avoir été amorcée avec de l'isodulcite β a laissé un résidu cristallin très hygrométrique qui avait comme pouvoir rotatoire immédiat $\alpha_D = +7^\circ,7$, et perdait 1,25 0/0 à 100° ; c'était donc de l'isodulcite β presque pure.

J'ai constaté la même déshydratation partielle de l'isodulcite en ajoutant 120 centimètres cubes d'éther sec à une solution faite à chaud de 8 grammes d'isodulcite dans 32 centimètres cubes d'alcool à $99^\circ,1$. Le sucre qui a cristallisé avait comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = +4^\circ,5$ et était par conséquent un mélange d'environ 1 partie d'isodulcite α et de 2 parties d'isodulcite β hydratée, car après dessiccation à $90-100^\circ$, on trouvait $\alpha_D = +16^\circ,5$. C'est du reste en précipitant par l'alcool et l'éther une solution aqueuse très concentrée d'isodulcite que j'ai obtenu d'abord de l'isodulcite ordinaire puis l'isodulcite β $C^6H^{12}O^5 \cdot \frac{1}{2} H^2O$.

L'isodulcite α lévogyre n'existe donc pas anhydre à l'état solide, mais seulement en solution dans l'alcool très concentré et l'isodulcite déshydratée solide est toujours dextrogyre.

III. On a vu que l'isodulcite α se transforme dans l'eau en isodulcite β dextrogyre, et celle-ci dans l'alcool en isodulcite α lévogyre.

L'isodulcite α n'est donc stable en solution que dans l'alcool et l'isodulcite β dans l'eau. Dans l'alcool aqueux, la transformation des deux isodulcites l'une dans l'autre est limitée par la quantité du solvant dans laquelle elles sont stables. Ainsi s'explique pourquoi dans des mélanges convenables d'eau et d'alcool, comme l'ont observé Rayman et Kruis (1), le pouvoir de l'isodulcite peut présenter toutes les valeurs comprises entre $\alpha_D = +9^\circ,1$, pouvoir rotatoire de l'isodulcite β (supposée hydratée) et $\alpha_D = -9^\circ$, pouvoir rotatoire de l'isodulcite α , tel qu'on le trouverait sensiblement dans l'eau, si la dissolution du sucre et son observation au polarimètre pouvaient être instantanées.

Il semble de plus que l'isodulcite α en se dissolvant dans l'alcool très concentré y forme un alcoolate très instable, plus soluble et plus lévogyre que ne l'est le sucre lui-même. Si, en effet, on agite fréquemment pendant vingt-quatre heures de l'alcool à divers titres avec un excès d'isodulcite finement pulvérisée, de manière à en obtenir des solutions saturées, puis qu'on y dose le sucre dissous en le faisant cristalliser au bain-marie à l'état anhydre, on trouve que sa solubilité diminue selon une courbe régulière avec la concentration de l'alcool, mais que dans l'alcool absolu elle redevient deux fois et demie plus élevée que dans l'alcool à 95° .

Quant au pouvoir rotatoire de cet alcoolate, ce serait celui qu'on observe immédiatement après la dissolution de l'isodulcite dans l'alcool absolu et qui est $\alpha_D = -16^\circ,5$ (2); peu à peu il diminue et après quelques heures se fixe à $\alpha_D = -11^\circ,4$. Or, l'isodulcite β anhydre, en se transformant dans l'alcool absolu en isodulcite lévogyre n'arrive qu'à $\alpha_D = -10^\circ,4$, correspondant à $\alpha_D = -9^\circ,36$ pour le sucre hydraté. Je rapporte ici la solubilité de l'isodulcite hydratée dans l'alcool à divers titres avec les pouvoirs rotatoires qu'elle y présente après dix minutes et après vingt-quatre heures (ces solutions étant saturées à la température de 15°).

TABLEAU

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. 43, p. 632.

(2) Jacobi avait déjà observé $\alpha_D = -12^\circ,6$ pour la rotation du début de l'isodulcite hydratée dissoute dans l'alcool et $\alpha_D = -10^\circ$ pour celle de la fin (*Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 10, p. 1032.)

TITRE DE L'ALCOOL		SOLUBILITÉ de l'isodulcité à 15° dans	α_D après 10 minutes.	α_D après 24 heures.
en volumes.	en poids.			
100°	100	Parties 11,8	-10°5	-11°42
95	92,4	27,2	"	-8,76
90	86,7	20,1	-10,3	-6,20
80	73,5	10,5	-10,3	-3,20
70	62,4	7,1	-10,3	-0,90
60	52,1	5,3	-8,3	+0,52
50	42,5	"	-8,5	+1,37
40	33,4	"	-6,4	+2,85
30	25	"	-6,2	+4,50
20	16,3	"	-3,4	+6,28
10	8	"	-1,7	+7,74
Eau.....		1,8	0	+9,10

En résumé : l'isodulcité ordinaire ou α $C^6H^{12}O^5 \cdot H^2O$ cristallise avec 1 molécule d'eau, fond à 87-88° et est lévogyre ($\alpha_D > -7^\circ$).

L'isodulcité β cristallise soit anhydre, soit avec une demi-molécule d'eau ; elle est dextrogyre ($\alpha_D = +10^\circ,1$ pour $C^6H^{12}O^5$). L'isodulcité β hydratée, en perdant son eau à 90°, se transforme en isodulcité γ .

L'isodulcité γ est anhydre et dextrogyre ($\alpha_D = +22^\circ,8$).

L'isodulcité déshydratée et cristallisée à 90-100° est dextrogyre ($\alpha_D = +12^\circ$). C'est un mélange d'isodulcités β et γ .

Toutes ces isodulcités anhydres fondent à 108°.

Les isodulcités α et γ se transforment dans l'eau en isodulcité β et l'isodulcité β en isodulcité α dans l'alcool.

Sucre de lait. — On a déjà observé que l'état moléculaire du sucre de lait peut être modifié par l'évaporation à chaud de sa solution. Si, selon Erdmann (1), on cuit vivement celle-ci à feu nu, la température monte jusqu'à 115°, et le sucre cristallise anhydre. Celui-ci, dissous dans l'eau, a immédiatement le pouvoir rotatoire $\alpha_D = +39^\circ,5$ qui, graduellement, augmente jusqu'à devenir $\alpha_D = +56^\circ$. Or, le sucre de lait ordinaire ($C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$), ou lactose α a un pouvoir rotatoire immédiat qui est sensiblement les 8/5° de son pouvoir rotatoire final (Dubrunfaut) et de $\alpha_D = +88^\circ$ descend ainsi à $\alpha_D = +53^\circ$ (ou $\alpha_D = +56^\circ$ pour $C^{12}H^{22}O^{11}$). Je rappellerai aussi que le sucre de lait cristallisé ne se déshydrate pas à 100°, et que ce n'est guère qu'au-dessus de 125° qu'il perd sa molécule d'eau.

(1) *Fortschritte der Physik*, 1855, d'après *Berichte*, 1880, t. 13, p. 2180.

Smöger (1) a obtenu plus tard la même modification que Erdmann en évaporant au bain-marie bouillant, et en agitant, une solution de 2 à 2⁵⁰,50 de sucre de lait. Mais avec une quantité de sucre plus faible et en présence d'une grande masse de sable fin, soit, dans l'expérience qu'il rapporte, 15 grammes de sable pour 10⁵⁰,3 d'une solution de sucre à 12,78 0/0, cet auteur observa que le sucre ainsi desséché avait un pouvoir rotatoire immédiat qui était d'un dixième plus élevé que le pouvoir constant du lactose. Pour faire l'examen polarimétrique de son sucre, Smöger agitait le mélange sablonneux avec de l'eau froide, ajoutait de l'acétate de plomb et filtrait. Tolens a fait de ce produit la modification β du lactose.

Plus récemment, Van Leent (2) paraît avoir obtenu le même produit en n'évaporant à la fois en couche mince que de petites quantités de solution au dixième sur des bains d'eau ou de chlorure de calcium, dont la température était de 100 à 140°. Les résidus de ces évaporations avaient comme pouvoir rotatoire $\alpha_p = +61^{\circ},7$ à $\alpha_p = +63^{\circ},1$, soit sensiblement le pouvoir du sucre de Smöger. ($\alpha_p = +61^{\circ},6$). Van Leent a fait de son sucre la modification δ du lactose.

Cet auteur a encore présenté comme modification β le sucre de lait qu'il prive de son eau de cristallisation par un contact plus ou moins prolongé avec l'alcool méthylique. Mais ce sucre, aussi bien que celui qui a été déshydraté à 130°, reforme immédiatement avec l'eau le sucre de lait ordinaire et se conduit comme celui-ci envers la lumière polarisée. Ce n'est donc pas à proprement parler une modification. Les modifications véritables ont un pouvoir rotatoire différent de celui du sucre primitif. On va voir que celles du lactose répondent aux glucoses β et γ et que les sucres d'Erdmann et de Smöger sont constitués par des mélanges, le premier de lactoses β et γ , le second de lactoses β et α .

II. En effet, selon la température à laquelle on le fait cristalliser, le sucre de lait peut présenter tous les pouvoirs rotatoires compris entre $\alpha_p = +39^{\circ}$ et $\alpha_p = +88^{\circ}$. La rotation est alors d'autant plus faible que la température a été plus élevée.

Pour obtenir rapidement à chaud le sucre de lait cristallisé, on en évapore au bain-marie une solution déjà concentrée en agitant constamment; dès qu'il ne reste plus guère que 40 0/0 d'eau la cristallisation commence. En se servant d'un thermomètre à faible réservoir comme agitateur, on veille alors à maintenir la tempéra-

(1) *Berichte*, 1880-1881, t. 13, p. 2130 et t. 14, p. 2121.

(2) *Thèse de la Faculté de Bâle* (La Haye. Mouton et C^{ie}, 1894).

ture constante jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse ; à ce moment, on la triture vivement et, en cinq à six minutes, quand on opère sur une dizaine de grammes de sucre, on a une poudre cristalline qu'on achève de dessécher en la portant aussitôt à l'étuve chauffée au degré même où la cristallisation s'est faite.

Quand on laisse une solution de sucre de lait s'évaporer spontanément à l'étuve, l'opération, beaucoup plus longue, ne demande pas moins de six à huit heures pour 2 grammes de sucre. Or, les pouvoirs rotatoires du sucre de lait cristallisé rapidement ou lentement à une même température ne sont pas les mêmes. Voici les résultats que j'ai obtenus, α_p étant rapporté à $C^{12}H^{22}O^{11}$, pour le sucre cristallisé rapidement au bain-marie (T. r.) ou lentement à l'étuve (T. l.).

T. l.	α_p .	T. r.	α_p .
100-102°.....	40,8	88-89°.....	47,6
97-98°..	59,9	85-86°.....	56,4
94-96°...	68,2	83-84°.....	57,7
80°.....	75,2	82-83°.....	61,8

Le sucre de lait qui cristallise à froid ou à une douce chaleur a comme pouvoir rotatoire $\alpha_p = +88^\circ$ (soit $\alpha_p + 92^\circ,6$ pour $C^{12}H^{22}O^{11}$).

Quand on dissout dans l'eau les divers sucres cristallisés à chaud, leur pouvoir rotatoire immédiat diminue ou augmente graduellement pour se fixer définitivement à $\alpha_p = +56^\circ$. Or, de ceux dont le pouvoir augmente, on peut retirer, comme on va le voir, un autre sucre qui a $\alpha_p = +34^\circ,5$. Il n'y a donc lieu d'admettre comme états isomériques distincts du sucre de lait que ceux qui ont les pouvoirs extrêmes instables $\alpha_p = +92^\circ,6$ et $\alpha_p = +34^\circ,5$ (lactoses α et γ), et le pouvoir stable $\alpha_p = +56^\circ$ (lactose β).

Lactose β . — Le sucre de lait qu'on a fait cristalliser rapidement à 85-86°, comme je viens de l'exposer, a un pouvoir rotatoire constant, à moins d'un degré près. C'est donc du lactose β presque pur.

Le lactose β peut encore s'obtenir cristallisé à froid de la manière suivante. On transforme du sucre de lait ordinaire en lactose β en le dissolvant à chaud dans 3 parties d'eau et, après quelques minutes à 100°, on laisse refroidir ; on verse alors cette solution dans un grand verre à pied avec environ 10 volumes d'alcool absolu et on bat vivement : en quelques minutes, le lactose se précipite à l'état de poudre cristalline. Après l'avoir essoré à la trompe, on le dessèche sur l'acide sulfurique, puis à 90°.

Composition. — Le lactose β est moitié moins hydraté que le sucre de lait ordinaire $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$.

I. Quatre échantillons de 1 gramme et 1^{er},50 de lactose β précipité par l'alcool et provenant d'opérations différentes, ont été abandonnés plusieurs jours sur l'acide sulfurique, puis portés à l'étuve à 100°, où ils ont perdu respectivement : 0,4 — 0 — 0,9 et 0,8 0/0. A 130-135°, la perte s'est ensuite élevée à 2,5 — 2,8 — 2,3 et 2,2 0/0.

II. 3 grammes de lactose β , préparé à 84°, ont perdu en quatre-vingt-dix minutes à 100° 0^{er},015 ou 0,5 0/0 ; puis, pendant cinq demi-heures consécutives, à 130-135° : 0^{er},031, 0^{er},019, 0^{er},006, 0^{er},0015, 0, soit 0^{er},0575 ou 1,92 0/0. Total de la perte à 100° et 135°, 2,42 0/0.

III. 1 gramme de lactose β provenant d'une autre opération à chaud a perdu en soixante-quinze minutes, à 100°, 0^{er},002 ; puis, en quatre heures, à 130°, 0^{er},022 ; total, 2,4 0/0.

Une demi-molécule d'eau exigerait une perte de 2,56 0/0.

Propriétés. — Le lactose β obtenu à froid a un pouvoir rotatoire immédiat qui varie, selon la rapidité avec laquelle il s'est précipité, de $\alpha_p = +55^\circ$ à $\alpha_p = +55^\circ,5$, et qui retombe, après vingt-quatre heures, à $\alpha_p = +54^\circ,6$. Il se forme donc dans l'alcool un peu de lactose α qui cristallise en même temps que le lactose β et vient ainsi élever son pouvoir rotatoire immédiat.

Quant au lactose β préparé à chaud, il a un pouvoir rotatoire d'autant plus rapproché du pouvoir théorique qu'on a maintenu la température plus près de 85° pendant sa cristallisation. Il ne se forme donc exempt de lactose α et γ que dans des limites très étroites.

Le pouvoir rotatoire $\alpha_p = +54^\circ,6$ du lactose β cristallisé avec une demi-molécule d'eau correspond, pour le lactose β anhydre, à $\alpha_p = 56^\circ$, pouvoir constant du sucre de lait anhydre. Ce pouvoir rotatoire est, en effet, d'après mes déterminations, compris entre $\alpha_p = 55^\circ,80$ et $\alpha_p = +56^\circ$ à la température de 15°, soit, pour le sucre ordinaire hydraté, $\alpha_p = +53^\circ$ et 53°,2. Voici les résultats que j'ai obtenus en partant tant de lactose anhydre très pur que de lactose hydraté recristallisé un grand nombre de fois — les observations ayant été faites après vingt-quatre heures — avec un tube de 2 décimètres.

$C^{12}H^{12}O^{11} \cdot H_2O$	$C^{12}H^{12}O^{11}$	γ	α	α_D	t
»	5 ^r	40 ^{oc}	2,8	56°	14°
»	1	20	5,6	56	13
12,7	»	17	10,66	53,3	15
»	1,75	17,6	11,16	56,1	14
»	4,50	30	16,76	55,86	15
2 ^{re}	»	12,7	16,60	52,63	24
»	2,2	11	22,50	56,25	15
»	2,2	11	22,30	55,80	23
»	5 (1)	13,6	40,45	55,42	18

(1) Examiné après quelques heures.

Ces résultats confirment en partie les observations de Smøger sur le pouvoir rotatoire du sucre de lait. Cet auteur avait reconnu que α_D est indépendant de la concentration et diminue ou s'élève de 0°,055 par chaque degré de température, le pouvoir rotatoire du lactose hydraté étant, d'après lui, à 20° $\alpha_D = +52°,53$, par conséquent à 15° $\alpha_D = +52,80$, ou, par rapport au sucre anhydre, $\alpha_D = +55°,58$ (1). On a vu que Erdmann a trouvé pour le sucre anhydre $\alpha_D = +56°$.

Le lactose β se dissout immédiatement à 22° dans 3 parties d'eau ; cette solution, qui est sursaturée, laisse peu à peu cristalliser du lactose α . Pour avoir la véritable solubilité dans l'eau du lactose β , il faut donc attendre que sa solution soit complètement désursaturée, ce qui est toujours incertain, ou partir du lactose α , comme on l'a fait pour le glucose β . Par le premier procédé, j'ai trouvé que la solution préparée directement avec le lactose β ne contenait plus, après dix-huit jours, que 1 partie de sucre pour 4,35 parties d'eau, et, par le second, après avoir prolongé pendant un mois le contact d'un grand excès de sucre de lait pulvérisé avec de l'eau à 22°, qu'il s'en était dissous 1 partie dans 4,9 parties d'eau. Cette solubilité est un peu plus forte que celle qu'on donne d'ordinaire pour le sucre de lait (1 pour 6).

Le lactose β se dissout à froid dans 39 parties d'alcool à 60°. Son

(1) Je ferai remarquer que Smøger dit avoir fait ses observations entre 18 et 22°, mais que dans plusieurs cas où il précise la température à laquelle il a opéré il donne pour α_D des chiffres sensiblement plus élevés, comme $\alpha_D = +53°,5$ pour $t = 10°$ et $\alpha_D = +53°,46$ pour $t = 14°$ (*Berichte*, t. 13, p. 1915).

pouvoir rotatoire tombe alors à $\alpha_p = +45^\circ$; une partie se transforme ainsi en lactose γ .

Lactose γ . Préparation. — Le lactose d'Erdmann ($\alpha_p = +39-40^\circ$) n'est qu'un mélange d'environ 4 parties de lactose γ et 1 partie de lactose β . Il suffira donc de le dédoubler pour obtenir le lactose γ .

Le sucre d'Erdmann se prépare en évaporant à l'ébullition une solution de sucre de lait. La cristallisation commence à 108° et cette température reste stationnaire jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse. Alors, au lieu de pousser l'évaporation à siccité, ce qui donne toujours un produit coloré, j'arrête le feu et délaye la bouillie cristalline dans de l'alcool à 80° bouillant, essore à la trompe et lave les cristaux à l'alcool chaud ; on les dessèche sur l'acide sulfurique (1).

Il s'agit maintenant de séparer les deux lactoses. On y arrive en mettant à profit la moindre solubilité du lactose γ dans l'alcool. A cet effet, on dissout rapidement le sucre précédent dans trois fois son poids d'eau froide et, dans la solution placée dans un verre à pied, on verse peu à peu et en battant vivement 6 à 8 parties d'alcool à 95° . En quelques minutes, il se dépose un précipité cristallin qui a $\alpha_p = +36-37^\circ$. Le lactose β reste en grande partie dissous. En faisant subir au précipité un ou deux traitements semblables, on obtient finalement un sucre qui, après dessiccation sur l'acide sulfurique, puis à 100° , possède comme pouvoir rotatoire $\alpha_p = +34^\circ,5$ (observation faite en cinq minutes à 20°). C'est le glucose γ .

Propriétés. — Le lactose γ est anhydre. En effet, après l'avoir longtemps desséché sur l'acide sulfurique, je ne l'ai plus vu perdre de poids à 130° .

C'est le plus soluble dans l'eau des trois lactoses : il s'y dissout en quelques instants dans 2,2 parties à 15° , mais en donnant une solution sursaturée qui, au bout de quelques jours, laisse déposer de beaux cristaux de sucre de lait ordinaire.

Comme le lactose α , il se transforme dans l'eau en lactose β , et son pouvoir rotatoire met autant de temps à monter à $\alpha_p = +56^\circ$ (pouvoir du lactose β) que celui du lactose α à y descendre, soit cinq à six heures à la température ordinaire (2). Cette transformation se produit très rapidement à chaud et à peu près instantané-

(1) 5 grammes de ce sucre n'ont laissé à la calcination que $0^r,0006$ de cendres, soit $0^r,012\ 0/0$. On a donc là un excellent procédé pour purifier le sucre de lait qu'il est si difficile, on le sait, d'avoir à peu près exempt de sels. C'est de ce sucre très pur préalablement desséché à 130° que je me suis servi pour déterminer le pouvoir rotatoire du sucre de lait anhydre.

(2) Erdmann avait déjà fait ces dernières observations sur son lactose.

ment à froid, en présence d'un centième de potasse ou de soude. L'alcool, au contraire, la ralentit et l'empêche d'être complète; aussi le pouvoir rotatoire immédiat du lactose dans l'eau alcoolisée est-il moins élevé que dans l'eau pure. J'ai trouvé ainsi, en cinq minutes, $\alpha_p = +33^\circ$ dans l'alcool à 20° , au lieu de $\alpha_p = +34^\circ,5$ dans l'eau. En dissolvant, en moins d'une minute, $0^{\text{r}},80$ de lactose γ dans 7 centimètres cubes d'eau et complétant aussitôt à 14 centimètres cubes avec de l'alcool absolu, la solution donnait $\alpha = 3^\circ,66$, soit $\alpha_p = +32$; puis, le lendemain, $\alpha = 5$, soit $\alpha_p = +50^\circ$.

Poids moléculaire des lactoses. — Selon Tollens et Herzfeld (1) la formule du sucre de lait doublée $\text{C}^{24}\text{H}^{44}\text{O}^{22}, 2\text{H}^2\text{O}$ s'accorderait mieux avec les quantités de glucose et de galactose qu'on obtient, par hydrolyse que la formule simple généralement adoptée. Bien que Raoult, Brown et Morris (2) aient déjà trouvé par la cryoscopie que le poids moléculaire du sucre de lait correspond à $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$, j'ai voulu refaire cet essai en même temps que celui des deux autres lactoses.

Deux solutions contenant chacune 5 grammes de lactoses β ou γ dans 50 grammes d'eau m'ont donné le même abaissement du point de congélation $C = 0^\circ,575$; d'où $M = 321$. D'autre part, avec une solution de lactose α faite en agitant pendant quelques minutes un excès de sucre de lait en poudre avec de l'eau glacée et filtrant rapidement, j'ai obtenu $C = 0^\circ,275$; et comme $10^{\text{r}},17$ de la solution ont laissé par évaporation et dessiccation à 130° , $0^{\text{r}},474$ de sucre, soit 4,88 0/0 d'eau, on a ainsi $M = 328$.

Ces résultats assignent aux trois lactoses un même poids moléculaire qui s'accorde assez avec la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ pour qu'il n'y ait pas lieu de la doubler.

Glucose. — *Action de la chaleur.* — J'avais déjà remarqué que le glucose β qu'on fait cristalliser sur un bain-marie bouillant pouvait, s'il avait été trop chauffé, avoir un pouvoir rotatoire inférieur à $\alpha_p = +52^\circ,5$ et j'en avais conclu que le glucose γ se produit déjà en petite quantité à 100° (3).

Après avoir observé, depuis, dans quelles limites étroites de température le lactose β se forme, j'ai repris et serré de plus près la question en ce qui regarde le glucose.

Les opérations étant conduites comme pour le lactose et la cristallisation se faisant à une température aussi constante que

(1) B. TOLLENS, *Handbuch der Kohlenhydrate*, p. 144.

(2) RAOULT, *Sur les progrès de la cryoscopie*, p. 69. Grenoble, 1889.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 728, 1895.

possible indiquée par le thermomètre qui servait d'agitateur, voici les pouvoirs rotatoires immédiats que j'ai observés pour le glucose ainsi obtenu :

T.	α_D .	T.	α_D .
97°.....	39°6	90°.....	55-56°3
95°.....	45,3	84°.....	59°1
93°.....	51,3	80° (à l'étuve).....	62°8
92°.....	52,2	75° —	84°

C'est donc du glucose β ($\alpha_D = +52^{\circ},5$) qui cristallise à peu près pur à 92°, tandis qu'au-dessus il se forme en même temps du glucose γ à pouvoir rotatoire plus faible ($\alpha_D = +22^{\circ},5$) et au-dessous du glucose α à pouvoir rotatoire plus élevé ($\alpha_D = +106^{\circ}$) (1).

Action de l'alcool. — Après avoir constaté que l'alcool transforme partiellement le galactose β en galactose γ j'ai recherché s'il n'agirait pas de même sur le glucose β . A cet effet j'ai fractionné les précipités cristallins qui se forment quand on ajoute de l'alcool absolu à une solution concentrée de glucose (20 grammes glucose anhydre pour 14 gr. d'eau) en battant vivement le mélange (2). Or le pouvoir rotatoire des premiers est inférieur à $\alpha_D = +52^{\circ},5$ et celui des derniers supérieur. En traitant ceux-là à leur tour par l'eau et l'alcool, j'ai pu en retirer du glucose γ ; un quinzième environ du glucose β se transforme ainsi en glucose γ ($\alpha_D = +22^{\circ},5$). Quant aux derniers précipités, ils ont un pouvoir rotatoire qui va jusqu'à $\alpha_D = +62^{\circ}$, ce qui amène par compensation le pouvoir rotatoire du mélange à $\alpha_D = +53^{\circ},5$ en général.

Voilà ce qui se passe quand la précipitation du glucose par l'alcool est relativement lente (environ une demi-heure). Mais, si elle est immédiate, le glucose garde sensiblement le pouvoir rotatoire qu'il avait dans sa solution.

Une solution de 10 grammes glucose anhydre dans 5 grammes d'eau, après avoir été maintenue un quart d'heure à 100°, puis refroidie, donnait $\alpha + 48^{\circ},5$ pour $V = 11,5^{\circ}$; d'où $\alpha_D = +56^{\circ},6$ pour le glucose dissous. En précipitant cette solution par plusieurs fois son volume d'alcool absolu additionné de moitié d'éther, on

(1) Avec la solution du lactose qui cristallise bien avant d'être aussi concentrée que celle du glucose je n'ai pu atteindre 90° (en opérant sur une dizaine de grammes de sucre). On voit que, selon leur nature, les liquides aqueux qu'on évapore au bain-marie bouillant peuvent avoir une température bien inférieure à 100°, surtout si on les agite pour activer l'évaporation.

(2) Ou mieux en versant peu à peu dans 350 centimètres cubes d'alcool absolu la solution de glucose préalablement mélangée à son volume d'alcool,

a obtenu une masse pâteuse qui, après avoir été lavée à l'alcool absolu a durci et cristallisé dans de l'alcool neuf en 15 minutes. Ce glucose desséché sur l'acide sulfurique était anhydre et avait comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = +56^{\circ},9$.

Conclusions. — Les expériences qui viennent d'être exposées expliquent non seulement la multirotation des sucres, mais aussi l'action exercée sur leur pouvoir rotatoire par la concentration des solutions, la température et la présence de l'alcool.

Quand on dissout dans l'eau un des sucres dont il vient d'être question, il se transforme en sa modification β ; toutefois cette transformation n'est complète que si la solution est suffisamment diluée. A partir d'une certaine concentration une partie du sucre α non transformé vient élever le pouvoir rotatoire; c'est ce qu'on a vu notamment pour le glucose et le galactose dont le pouvoir rotatoire s'élève, pour le premier, de $\alpha_D + 52^{\circ},5$ en solution étendue jusqu'à $\alpha_D + 56^{\circ},6$ dans une solution contenant 2 parties de sucre pour 1 partie d'eau, et pour le second de $\alpha_D = +81^{\circ},6$ à $85^{\circ},3$ pour une solution à parties égales d'eau et de sucre. Étend-on d'eau ces solutions concentrées? la diminution de leur pouvoir rotatoire n'est pas immédiate et celui-ci ne devient normal que lorsque tout le sucre α qu'elles contenaient s'est transformé en sucre β .

Si les sucres sont dissous dans l'alcool, leur pouvoir rotatoire peut être supérieur ou inférieur à celui qu'ils ont dans l'eau.

Dans le premier cas, ou bien la transformation du sucre α en sucre β n'est pas complète et est alors limitée par le titre alcoolique de la solution, c'est ce qui arrive avec le glucose; ou bien il se forme une modification à pouvoir rotatoire plus élevé, et c'est ce que paraît faire le xylose. Quand, au contraire, le pouvoir rotatoire diminue, il semble qu'il se forme une modification à pouvoir rotatoire plus faible, analogue par conséquent à la modification γ du galactose et, de fait, ce galactose a été isolé cristallisé.

On remarquera enfin que, sauf pour le glucose, la chaleur agit dans le même sens que l'alcool sur le pouvoir rotatoire des sucres dissous. L'alcool l'abaisse pour le lactose, la galactose, l'arabinose; la chaleur de même (1). L'alcool l'élève pour le xylose; la chaleur aussi. Tous deux paraissent donc produire les mêmes modifications. Mais si le pouvoir rotatoire du glucose n'est pas influencé par la

(1) La chaleur fait aussi baisser légèrement le pouvoir rotatoire de l'isodulcité. J'ai ainsi trouvé $\alpha_D = +7^{\circ},57$ pour $t = 40^{\circ}$. M. Gernez a également observé cette action de la chaleur sur le pouvoir rotatoire de l'isodulcité surfondue (*Loc. cit.*)

chaleur alors que l'alcool l'élève en transformant partiellement le glucose β en glucose α à pouvoir rotatoire plus élevé, l'analogie d'action reparait quand on voit l'alcool, dans certaines conditions, produire du glucose γ cristallisé comme le fait une haute température.

En résumé, chaque état isomérique ou modification d'un sucre ayant son pouvoir rotatoire propre, c'est à la transformation de ces modifications les unes dans les autres qu'il convient d'attribuer la variation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la concentration, de la température et de l'alcool.

N° 48. — Ethers phosphoriques des phénols polyatomiques;
par M. SECRETANT

MM. Serugham (*Proc of the Roy. Soc.*, t. 7, p. 18) et Glütz (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 143, p. 81), et (*Bull. Soc. chim.*, 1868, t. 9, p. 381), en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le phénol, ont obtenu le phosphate de triphényle $\text{PO}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ et le chlorure de phényle. Il était intéressant de voir s'il en serait de même avec les phénols polyatomiques.

On pouvait, en effet, espérer obtenir par ce procédé les benzènes dichlorés, surtout l'orthodichlorobenzène qu'on n'obtient qu'en petites quantités par chloruration directe. La préparation en est d'ailleurs longue et délicate. Les éthers phosphoriques présentaient également leur intérêt. J'ai jusqu'à maintenant pu obtenir les éthers phosphoriques de la résorcine et de l'hydroquinone.

Ether phosphorique de l'hydroquinone.

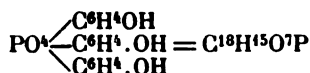
Préparation. — Je prends un poids déterminé d'hydroquinone que je traite par un excès de perchlorure de phosphore. Les deux corps solides sont placés, sans l'intermédiaire d'aucun dissolvant, dans un ballon fermé par un tube effilé, afin d'empêcher autant que possible l'accès de l'humidité et de permettre au gaz de se dégager.

La réaction a déjà lieu à froid, plus rapidement à 100° et au-dessus. Le mélange est chauffé à feu nu jusqu'à ce que la masse devienne uniformément visqueuse.

Lorsque la réaction paraît terminée, la masse est traitée par l'eau froide. Il reste une matière solide, brunâtre, qui est soluble dans l'eau bouillante. La dissolution filtrée abandonne par refroidissement des cristaux qui sont purifiés par deux nouvelles cristallisations.

Le rendement est environ 50 0/0 du poids de l'hydroquinone employé.

L'analyse de ces cristaux m'a conduit à la formule suivante :



ils ne contiennent pas de chlore.

Dosage du phosphore.

Matière.....		gr 0,178
Pyrophosphate.....		0,055
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ O ⁷ P.
P 0/0.....	8.8	8.28

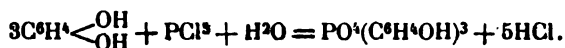
Combustion.

Matière.....		gr 0,204
H ² O.....		0,080
CO ²		0,435
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ O ⁷ P.
H 0/0.....	4.4	4.01
C 0/0.....	57.8	57.75

Cryoscopie dans l'acide acétique.

Matière.....		gr 1,903
Acide acétique.....		99,908
Abaissement du point de congélation.....		0°,2
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁵ O ⁷ P.
M.....	372	374

L'équation suivante traduirait la réaction :

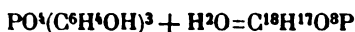


Propriétés. — Les cristaux sont blancs, en petites aiguilles prismatiques. Ils fondent à 149° en un liquide brunâtre, se volatilissant ensuite et les vapeurs se condensant en cristaux sur les parois plus froides. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante qui les abandonne en partie par refroidissement. Très solubles dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, l'éther. Insolubles dans l'éther de pétrole, le benzène, le sulfure de carbone.

Ether phosphorique de la résorcine.

Préparation. — La préparation est semblable à celle du corps dérivé de l'hydroquinone. Il n'est pas nécessaire toutefois de chauffer aussi fortement. La température du bain-marie suffit. Le procédé de cristallisation et de purification est identique.

L'analyse fait attribuer au corps obtenu la formule suivante :



il ne contient pas de chlore non plus.

Dosage du phosphore.

Matière.....		0,194 ^{gr}
Pyrophosphate.....		0,056
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁷ O ⁸ P
P 0/0.....	7.7	7.9

Combustion.

Matière.....		0,253 ^{gr}
H ² O.....		0,115
CO ²		0,514
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁷ O ⁸ P.
C 0/0.....	55.3	55.1
H 0/0.	4.7	4.38

Dosage de l'eau de cristallisation.

Matière.....		0,117 ^{gr}
Perte après une demi-heure à 100°.....		0,006
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁷ O ⁸ P.
H ² O.....	5.1	4.59

Pourtant, la cryoscopie ne m'a pas donné un résultat bien satisfaisant. Cela tient sans doute à l'eau de cristallisation que contient la matière.

Je n'ai pu opérer avec le corps anhydre, car, après dessiccation, il reste visqueux, très adhérent aux parois des objets où se fait cette dernière.

Propriétés. — Les propriétés sont à peu près identiques à celles de l'éther phosphorique de l'hydroquinone. Elles en diffèrent par le point de fusion qui est de 75°.

Je m'occupe actuellement de l'action du perchlorure de phosphore sur les autres phénols polyatomiques. Je suis déjà arrivé à quelques résultats qui feront l'objet d'une prochaine note.

(Travail fait au laboratoire de la Faculté des sciences de Besançon sous la direction de M. Genvresse).

N° 49. — Sur le chlorure de géranyle; par M. A. REYCHLER.

Plus d'une fois on a cru avoir obtenu cette substance en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur le géraniol. M. Ph. Barbier (1) a rectifié ces observations erronées, en annonçant qu'il est impossible d'isoler le corps $C^{10}H^{17}Cl$. D'après lui, le géraniol réagit nettement avec deux molécules d'acide chlorhydrique, en donnant un bichlorhydrate liquide $C^{10}H^{18}Cl^2$. Décomposé par une solution acétique bouillante d'acétate de potassium, ce bichlorhydrate fournit du dipentène.

Je puis confirmer l'exactitude des observations faites par le chimiste français.

Comme matière première, j'ai choisi le géraniol pur, breveté par MM. Schimmel et C^e et extrait de l'essence de citronnelle. Ce produit absorbe vivement le gaz chlorhydrique, et l'augmentation de poids indique nettement la fixation de 2 molécules HCl (pour 40 grammes de géraniol, 22^{gr},4 d'acide). Des lavages opérés au moyen d'une solution étendue de carbonate sodique, n'enlèvent qu'une petite partie d'acide, arrêtée par simple dissolution. Une partie aliquote de la substance huileuse a été mise en dissolution dans de l'éther et traitée par une solution alcoolique de nitrate d'argent. Le précipité obtenu indiquait que les 40 grammes de géraniol avaient réagi avec 18 grammes de gaz chlorhydrique (théoriquement, il faudrait 18^{gr},9).

La formation du corps $C^{10}H^{18}Cl^2$ étant ainsi mise hors de doute, j'ai essayé d'obtenir le chlorure de géranyle, en enlevant la moitié de l'acide chlorhydrique par l'action de l'eau bouillante.

69^{gr},5 de géraniol chargés de 34^{gr},5 d'acide chlorhydrique, ont été chauffés à l'ébullition avec 1 litre d'eau pendant une vingtaine de minutes. Pour éviter les soubresauts, il a fallu ajouter du sel (de manière à faire surnager la matière huileuse) et remuer le mélange bouillant en y envoyant un courant de vapeur. On opérait d'ailleurs au réfrigérant renversé. Après ce traitement la densité de la ma-

(1) *Comptes rendus*, t. 117, p. 120.

tière organique était descendue à 0,976 à 15° et la composition était devenue

C.....	64.31 %
H.....	9.64
Cl.....	22.39
O.....	3.66

L'enlèvement d'une molécule d'acide ne se fait donc pas nettement. Il est probable que du chlorure de géranyle prend naissance, mais il reste aussi de la substance non transformée, et il y a déjà du géraniol régénéré.

En opérant au réfrigérant descendant et en distillant dans le courant de vapeur, on obtient des produits analogues au précédent. 150 grammes de géraniol, saturés d'acide chlorhydrique, ont été traités de cette manière et ont fourni des fractions de la composition suivante :

	1.	2.	3.	4.	mélange.
Poids (en grammes).....	30,5	49,4	37,7	18,4	20,7
Composition : C 0/0.....	»	69,41	»	64,95	»
H 0/0.....	»	10,31	»	9,95	»
Cl 0/0.....	11,91	14,55	10,76	20,62	»
O 0/0.....	»	5,73	»	4,46	»

La composition de tous ces produits est intermédiaire entre $C^{10}H^{18}Cl^2$, $C^{10}H^{17}Cl$ et $C^{10}H^{18}O$. La nature du mélange distillé dépend d'un équilibre complexe entre toutes ces substances, l'eau et l'acide chlorhydrique dissous.

N'ayant pas réussi de ce côté, j'ai essayé de préparer la substance $C^{10}H^{17}Cl$, en lançant dans du géraniol un poids calculé de gaz chlorhydrique : pour 30^{gr},8 de géraniol, une augmentation de poids de 9^{gr},8. L'huile obtenue, lavée au carbonate sodique et séchée sur du chlorure de calcium, était limpide et de teinte jaunâtre.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}Cl$.
Cl.....	22.07 %	20.58 %
C.....	66.00	69.57
H.....	9.63	9.86
O.....	2.30	

Le mélange analysé renfermait donc trop de chlore et encore de l'oxygène.

Pour finir, je dois citer une expérience qui confirme une observation déjà publiée par M. Eckart (1). Partant d'une substance analysée plus haut (voir la première analyse complète citée dans ce travail), j'ai achevé l'enlèvement du chlore par deux heures et demie d'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique. J'ai ensuite ajouté de l'eau et distillé le mélange dans un courant de vapeur. Il a passé une huile qui, séchée et soumise à rectification, a passé presque totalement de 195 à 225°, surtout de 210 à 225°. Cette dernière fraction avait la composition quantitative du géraniol (abstraction faite d'un peu de chlore restant).

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O.
C.....	77.82 %	77.92 %
H.....	11.72	11.70
O.....	10.25	10.38
Cl.....	0.21	0.00

La densité et l'indice de réfraction ont été trouvés un peu trop faibles : 0,8612 et 1,46464 à 15°.

Malgré cette petite divergence, j'admets provisoirement la récupération du géraniol.

N° 50. — Etudes sur les terpènes; par M. A. REYCHLER.

I. — Action de l'acide trichloracétique sur le carvène.

L'action de l'acide trichloracétique sur le carvène n'est pas extraordinairement vive. A moins que d'opérer sur de fortes quantités de matière, on verra l'échauffement spontané rester en deçà d'une trentaine de degrés.

La combinaison des deux corps se fait néanmoins d'une façon très nette. Ayant laissé en contact pendant deux heures 13^{gr},6 de carvène et 33 grammes d'acide trichloracétique, j'ai pu constater par un simple titrage acidimétrique la fixation de 12^{gr},6 d'acide (soit environ les quatre cinquièmes d'une molécule).

Pour l'étude des substances produites, j'ai mis en présence des quantités doubles de matière et abandonné le mélange à lui-même pendant une douzaine d'heures. Neutralisant ensuite par une solution étendue de carbonate de sodium, j'ai obtenu une matière insoluble presque solide. Par filtration à la pompe, j'ai séparé une solution aqueuse (dont la distillation m'a donné environ 20 grammes de chloroforme) et une matière insoluble demi-cristalline.

(1) *Berichte*, t. 24, p. 4206.

Par un traitement à l'éther de pétrole, j'ai pu subdiviser cette matière en cristaux relativement peu solubles et un liquide jaune huileux.

Les cristaux, 21 grammes en tout, sont peu solubles à froid dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, aisément solubles dans le chloroforme. La substance dissoute dans l'alcool bouillant, cristallise en lames brillantes, biréfringentes, fusibles à 102-105°. et renfermant

Cl.....	46.06 %
C.....	36.22
H.....	4.17
O.....	13.55

Une combinaison du carvène avec 2 molécules d'acide trichloracétique, aurait la composition :

Cl.....	46.00 %
C.....	36.28
H.....	3.90
O.....	13.82

Le dosage du chlore a dû être fait par calcination de la substance avec un excès de chaux vive. Par une ébullition prolongée avec une solution alcoolique de potasse caustique, le corps n'a cédé que 43,5 0/0 de chlore. Une solution alcoolique de la substance n'est que très imparfaitement précipitée par l'addition directe de nitrate d'argent. La solution chloroformique est optiquement inactive.

Le liquide jaune huileux, dont il a été question plus haut, est riche en chlore. L'ayant saponifié par la potasse alcoolique, puis distillé dans un courant de vapeur, je n'ai pu entraîner par l'eau qu'une petite quantité d'une huile incolore, à odeur de terpinéol (?). Par contre, le résidu de distillation a fourni en quantité relativement abondante une huile épaisse, jaune, soluble dans l'éther de pétrole. Par exposition à l'air, cette huile s'est fortement épaissie et a déposé une petite quantité d'une substance cristalline. Cette dernière, isolée par des lavages à l'éther de pétrole et recristallisée dans l'alcool, a formé des aiguilles biréfringentes, fusibles avec décomposition à 115-117° et ne renfermant pas de chlore. Je crois avoir obtenu de l'hydrate de terpine; mais ne disposant que de 1 ou 2 décigrammes de matière, je n'ai pu confirmer cette supposition par une analyse élémentaire.

En résumé, le fait le plus important consigné dans cette étude, c'est l'existence d'une combinaison cristalline d'une molécule de carvène avec deux molécules d'acide trichloracétique.

M. Dhuët, étudiant à l'Université de Bruxelles, m'a utilement secondé dans l'élaboration de cette première partie de mon travail.

II. — *Action de l'acide trichloracétique sur l'essence de térébenthine.*

Le titre de cette publication rappelle les travaux de MM. Bouchardat et Lafont (1). Ces chimistes ont attaqué l'essence de térébenthine par l'acide acétique (six mois à la température ordinaire, quatre-vingt-dix-sept heures à 100-200°) et par l'acide benzoïque (cinquante heures à 150°). L'acide trichloracétique exerce une action plus nette et plus rapide. Avec lui, la combinaison se fait en peu de temps et dégage suffisamment de chaleur pour qu'il soit recommandable de limiter les masses actives et de refroidir lo mélange.

Les matières examinées dans cette étude proviennent de quatre opérations dont chacune a mis en œuvre : 50 grammes d'acide trichloracétique et 100 grammes de térébenthine.

Malgré la présence d'un excès d'essence, il a fallu refroidir pour empêcher la température de dépasser 110°. Le titrage acidimétrique d'une partie aliquote du mélange a démontré la fixation de 94 centièmes de l'acide employé.

Le mélange obtenu est peu coloré et plus dense que l'eau. J'ai commencé par lui enlever l'excès d'essence par distillation dans un courant de vapeur. Pour rendre cette opération possible, il convient de dissoudre du sel dans l'eau de l'appareil distillatoire. La matière huileuse finit alors par surnager, les soubresauts se trouvent évités, et la distillation se fait de la manière la plus régulière. Avec l'eau passent du terpène et du chloroforme. On arrête lorsque l'huile distillée commence à devenir aussi dense que l'eau.

Comme résidu de distillation, j'ai obtenu environ 240 grammes d'une huile jaunâtre, lourde insoluble dans l'eau. Saponifiée par ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique (200 gr.); elle a fourni 183 grammes d'une huile légère, ne renfermant plus que des traces de chlore.

Le point d'ébullition de ce produit brut allait de 175 à 215°. Les fractions bouillant de 195 à 215° étaient de loin les plus importantes et offraient cette particularité qu'elles cristallisaient partiellement par le refroidissement. Par filtration dans le vide, il était aisé de séparer les parties solidifiées.

(1) *Comptes rendus*, t. 402, p. 171, 318 et 433; t. 405, p. 1177; t. 413, p. 551; — *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 16, p. 236.

Par quatre fractionnements successifs, compliqués de l'extraction des parties cristallines, j'ai séparé les portions suivantes :

1. En deçà de 180°	9,3 ^{gr}
2. De 180 à 190°	18,8
3. De 190 à 195°	7,1
4. De 195 à 203°	20,2
5. De 203 à 207°	18,2

Par rectification de résidus, j'ai encore obtenu une portion supplémentaire

6. De 200 à 210°	11,9 ^{gr}
------------------------	--------------------

Le poids total des cristaux obtenus, exprimés entre buvards et séchés sur assiette poreuse, atteignait 23^{gr},5.

La *fraction 1*, séchée sur chlorure de calcium et rectifiée à nouveau, a donné de 172 à 178°, un produit ayant presque la composition d'un terpène.

C.	86.51 %
H.	11.85
O.	1.64

Le *n° 2* est déjà plus riche en oxygène

C.	83.92 %
H.	11.92
O.	4.16

Le *n° 4*, refroidi à — 10°, débarrassé par filtration de toute trace de cristaux, accuse la composition

C.	79.30 %
H.	11.82
O.	8.88

Cette fraction est probablement un mélange de terpènes avec un C¹⁰H¹⁸O prédominant.

Les *cristaux*, purifiés par recristallisation dans l'éther de pétrole, se présentent sous la forme de grandes tables hexagonales, monoréfringentes, fondant à 198-199° (thermomètre non corrigé). Par une nouvelle recristallisation, j'ai obtenu de la matière fondant à 200° (soit 206° en tenant compte de la correction). L'aspect et l'odeur du produit solide rappellent absolument les propriétés du

bornéol naturel recristallisé dans l'essence de pétrole. L'analyse annonce la formule $C^{10}H^{18}O$.

	Théorie	Calculé
C.....	78.02	77.92
H.....	11.96	11.70
O.....	10.12	10.38

Une solution alcoolique à 19.2 0/0, de densité 0.927 à 15°, en un tube de 2 décimètres de longueur, a exercé une rotation gauche de 2°. D'où

$$[\alpha]_D = - 6.96.$$

N. B. — La térébenthine employée avant à 17° une densité de 0.867 et se montrant faiblement dextrogyre :

$$\alpha_D = - 3.2$$

Deuxième essai. — Les choses se passent d'une manière assez différente lorsque l'acide trichloracétique est employé en excès. A 66 grammes d'acide, partiellement dissous dans l'éther de pétrole, j'ai ajouté 270.2 de térébenthine en évitant une trop forte élévation de température. Après un repos de douze heures, la couleur du mélange était passée du jaune clair au brun verdâtre. 317.9 d'acide trichloracétique avaient été fixés, soit à peu près 1 molécule pour 1 molécule de terpène.

Toute la masse ayant été lessivée dans de l'éther de pétrole et neutralisée par agitation avec une solution de carbonate de soude, la couleur est redevenue jaune pâle. La solution pétroléique, séchée sur chlorure de calcium et placée en un endroit froid, a déposé 72.6 d'une substance cristalline, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, soluble dans le chloroforme. Recristallisé dans l'alcool, le corps se montre fusible à 104° et renferme 46 0/0 de chlore. En solution chloroformique, il se montre optiquement inactif. En un mot, je retrouve ici la combinaison $C^{10}H^{16}.2 CCl_3CO_2H$, que j'ai obtenue plus abondamment en partant du carvène. Il semble donc que, de même que l'acide chlorhydrique, l'acide trichloracétique provoque jusqu'à un certain point la transposition du pinène en dipentène.

Le mélange huileux restant, saponifié et distillé dans un courant de vapeur, a fourni une matière huileuse épaisse, distillable à 200-217°, ne renfermant plus qu'une trace de chlore, semblable aux produits 3, 4 et 5 de l'essai précédent. La fraction 210-217° a déposé à la longue une petite quantité de lames hexagonales mono-

réfringentes, fusibles vers 195°, absolument semblables au bornéol signalé antérieurement.

En résumé, les produits les plus intéressants obtenus par l'action de l'acide trichloracétique sur l'essence de térébenthine sont : du bornéol et la combinaison $C^{10}H^{16}.2(CCl^3CO^2H)$.

III. — *Etude sur le camphène et l'isobornéol.*

Préparation du camphène. — Les anciens procédés ont été résumés par M. Wallach dans les *Annales de chimie de Liebig* (t. 239, p. 6). Ils consistaient à chauffer le chlorhydrate solide de térébenthine avec de la potasse alcoolique ou avec de l'acétate, du stéarate ou du benzoate de soude, à des températures allant de 170 à 220° et pendant un temps variant de quatre-vingts à trente heures.

M. Wallach opère la transformation du chlorhydrate solide au moyen d'une solution acétique d'acétate de sodium sec et chauffe jusque vers 200° pendant trois à quatre heures. Il recommande de mettre grand soin à ne pas dépasser la température indiquée. Par distillation dans un courant de vapeur, il sépare le camphène d'avec le chlorhydrate non décomposé. Des deux corps, c'est l'hydrocarbure qui est entraîné le plus facilement et passe au début de la distillation.

Ce procédé exige encore toujours une chauffe assez prolongée et ne peut s'exécuter qu'en vase clos. J'arrive au but plus rapidement et plus facilement en opérant de la manière suivante.

Dans un excès de phénol, j'incorpore à chaud une quantité de potasse (ou de soude) plus que suffisante pour prendre tout le chlore du chlorhydrate de térébenthine à traiter. Je chauffe ensuite plus fort et pousse la température jusqu'aux environs de 170°, dans le but d'éliminer la plus grande partie de l'eau apportée par les matériaux employés ou produite par la réaction. Sans trop laisser refroidir, j'ajoute à la masse le chlorhydrate à transformer et chauffe pendant vingt à trente minutes au réfrigérant ascendant (un simple tube non entouré d'eau froide), en ayant soin de recueillir l'eau et le camphène qui passent pendant cette partie de l'opération. La température à maintenir est avantageusement de 155 à 165°, le thermomètre étant plongé dans la masse chauffée.

Je termine en distillant au réfrigérant descendant jusqu'à ce que la température du liquide bouillant atteigne 185 à 190°.

Après lavage à la potasse, les produits distillés sont du camphène presque pur, fondant vers 41°,5 à 43° et distillant de 153° à 163°. Le rendement atteint facilement 75 0/0 de la théorie.

Les chiffres suivants donneront une idée des proportions à observer :

Phénol.....	65 ^{gr}
Potasse caustique (à 75 0/0).....	25
C ¹⁰ H ¹⁶ .HCl solide.....	35
Camphène obtenu.....	20,5
Le rendement théorique serait.....	27,6

Dans le phénol résiduel, on retrouve, à l'état de KCl, tout le chlore apporté par le chlorhydrate de térébenthine. Pour l'essai détaillé ci-dessus, on a retrouvé 7 grammes de chlore au lieu de 7^{gr},2 (quantité théorique).

Il est inutile d'ajouter que la très grande quantité du phénol peut être récupérée et servir à de nouvelles préparations.

Le rendement en camphène dépend surtout de la pureté du chlorhydrate de térébenthine. Avec du produit solide pur, on obtiendrait plus que 75 0/0 de la quantité théorique du camphène. Avec du produit simplement exprimé, non recristallisé dans l'alcool, on descend souvent en deçà de 70 0/0. Avec du chlorhydrate brut, filtré à la pompe, non exprimé, j'ai obtenu 42 0/0 de rendement en camphène brut, séché sur assiette poreuse et exprimé une fois entre buvards. Opérant sur du chlorhydrate liquide de térébenthine, je n'ai obtenu qu'un mélange liquide d'hydrocarbures.

Le camphène est généralement plus lévogyre que la térébenthine qui a servi à sa préparation.

Notre térébenthine $[\alpha]_D = +3^{\circ},2$ a donné du camphène $-6^{\circ},27$. Une térébenthine lévogyre $[\alpha]_D = -26^{\circ},5$ a donné du camphène $[\alpha]_D = -49^{\circ},12$ (en solution alcoolique à 21 0/0 et à la température de 15°).

Transformation du camphène en isobornéol. — 1° D'après le procédé Bertram et Walbaum, en chauffant modérément un mélange de camphène (1 p.), acide acétique glacial (2,5 p.) et acide sulfurique à 50 0/0 (0,1 p.), jusqu'à dissolution limpide ; séparant l'acétate obtenu par addition d'eau et le saponifiant par ébullition avec une solution alcoolique de potasse, on obtient un rendement presque théorique d'isobornéol. 15 grammes de notre camphène ont donné 15^{gr},7 d'isobornéol brut, séché sur assiette poreuse. Ce produit est blanc et quasi pur. Il faut cependant une ou deux recristallisations en éther de pétrole pour que la substance fonde (en tube fermé) à 212°. En tube ouvert, elle se sublime.

2° On obtient un rendement moins quantitatif, mais encore tou-

jours fort beau, en additionnant notre camphène d'une molécule d'acide trichloracétique et en décomposant par la potasse en solution alcoolique le trichloracétate formé.

16^{gr},9 de camphène, laissés pendant un jour au contact d'un excès d'acide trichloracétique (61 gr.), ont fixé nettement 1 molécule de cet acide (20 gr.). Le produit d'addition, séparé par l'eau, lavé et saponifié, a donné une dizaine de grammes d'isobornéol recristallisé. Le procédé offre l'inconvénient de donner une masse qui brunit très fort pendant la saponification, et l'isobornéol brut ainsi obtenu est moins pur. Deux cristallisations dans l'éther de pétrole suffisent pour amener le point de fusion à 211° (en tube fermé).

L'isobornéol se reconnaît aisément à son point de fusion, sa grande volatilité, sa solubilité relativement grande dans l'éther de pétrole et son aspect au microscope. Il cristallise en lames hexagonales très faciles à distinguer de celles du bornéol.

IV. — Sur quelques chlorures $C^{10}H^{17}Cl$.

1° *Le chlorhydrate de camphène* (1). — On obtient aisément ce corps en lançant un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution alcoolique pas trop étendue de camphène. La formation de cristaux commence immédiatement, et le rendement finit par être presque quantitatif. Pour purifier le produit, on le recristallise dans de l'alcool chargé d'acide chlorhydrique. Les cristaux obtenus, lavés par une petite quantité d'alcool et séchés sur une assiette poreuse, fondent à 147-150°. Une nouvelle recristallisation fait monter le point de fusion à 149-151° (la matière étant bien exprimée sur l'assiette).

Une solution alcoolique de la substance donne, par évaporation spontanée sur une lame porte-objet, des formes étoilées, le plus souvent hexagonales, dont les rayons ramifiés en feuilles de fougère sont fréquemment constitués par la juxtaposition de lames hexagonales nettement visibles.

La solution alcoolique est nettement précipitée par le nitrate d'argent.

2° *Le chlorure d'isobornyle*. — Pour préparer cette substance, j'ai dissous 10 grammes d'isobornéol dans 15 grammes d'alcool absolu et lancé dans la solution 12 grammes de gaz chlorhydrique sec. Tout d'abord le mélange est resté limpide ; mais, à un moment

(1) M. RIBAN, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. 6, p. 353.

donné, il s'est pris en masse. La purification du produit a été faite comme pour le chlorhydrate de camphène. Points de fusion observés : après une recristallisation, 148 à 149° ; après deux recristallisations, 150 à 152°. De même que le chlorhydrate de camphène, le chlorure d'isobornyle est modérément soluble dans l'alcool, extrêmement soluble dans l'essence de pétrole. Les formes microcristallines des deux substances sont identiques.

J'ai obtenu le même dérivé chloré en versant une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique dans une solution acétique d'isobornéol et en provoquant la réaction par une chaleur modérée (70° environ).

3° *Le chlorure de bornyle.* — En dissolvant du gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de bornéol (mêmes proportions que pour la substance isomère), je n'ai pu provoquer aucune cristallisation. Ajoutant au mélange de l'éther de pétrole et de l'eau, lavant, séchant et évaporant la solution pétrolique, j'ai obtenu une belle cristallisation de bornéol : lames hexagonales fusibles à 202°.

Pour obtenir le chlorure de bornyle, j'ai été obligé de recourir au procédé recommandé par M. Wallach. Au bornéol dissous dans l'éther de pétrole, j'ai ajouté un léger excès de perchlorure de phosphore. Par lavage, dessiccation et évaporation spontanée de la solution pétrolique, j'ai obtenu une masse camphrée. Après une recristallisation dans l'alcool chargé d'acide chlorhydrique, la substance fond à 157-159°.

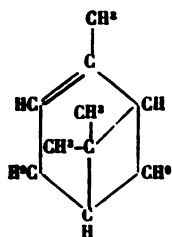
Dans l'éther de pétrole, le chlorure de bornyle cristallise mieux que son isomère. L'évaporation spontanée d'une solution alcoolique donne des formes très semblables, sinon identiques, à celles des deux chlorures déjà décrits. La solution alcoolique précipite directement par le nitrate d'argent.

Somme toute, les trois chlorures, dont il a été question dans cette étude, se ressemblent beaucoup. Je tiens le chlorhydrate de camphène et le chlorure d'isobornyle pour identiques et regarde le chlorure de bornyle comme stéréo-isomère des deux autres.

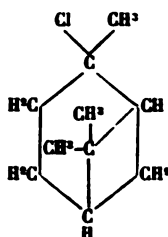
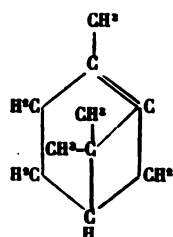
Rappelons-nous maintenant les rapports qui existent entre le chlorhydrate solide de pinène et le camphène. De ce dernier dérive un chlorhydrate qui est probablement identique au chlorure d'isobornyle. Le chlorure de bornyle et son stéréo-isomère peuvent être obtenus par transformation directe des bornéols correspondants et portent donc le chlore sur l'atome de carbone qui, dans le camphre, fait partie du groupe CO.

Toutes ces relations se laissent très bien exprimer en partant

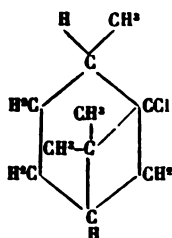
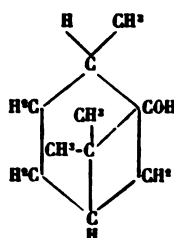
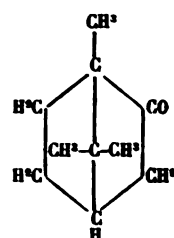
des formules attribuées par MM. Wagner-Bredt-Baeyer au camphre et au pinène.



Pinène.

Chlorhydrate.
de pinène.

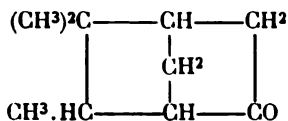
Camphène.

Chlorhydrate de camphène
ou chlorure d'isobornyle,
et chlorure de bornyle.Bornéol, isobornéol,
(Stéréo-isomères).

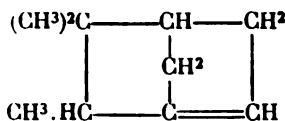
Camphre.

La stéréo-isomérisie des deux bornéols est déterminée par l'hydrogène et le méthyle portés par le carbone du sommet.

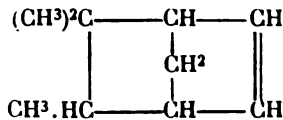
D'après M. Tiemann, il faudrait admettre les structures suivantes :



Camphre.



Pinène.



Camphène.

Le CO du camphre occuperait donc une position mitoyenne entre les doubles soudures dont la place caractérise le pinène et le camphène. Dès lors il devient impossible de comprendre les relations sur lesquelles nous avons appelé l'attention dans cette étude.

Entre les deux genres de formule, mon choix n'est pas douteux.

Je n'oserais cependant garantir que la formule attribuée par M. Baeyer au pinène soit déjà démontrée exacte dans toutes ses parties.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur l'origine de l'argon et de l'hélium dans les gaz dégagés par certaines eaux sulfureuses ; L. TROOST et L. OUVRARD (*C. R.*, t. 121, p. 798). — Il était intéressant de rechercher si l'argon et l'hélium dégagés par certaines sources provenaient de l'atmosphère ou du sous-sol. Dans le premier cas, la solubilité de l'argon pouvait faire admettre que les gaz, entraînés par les eaux de la surface dans la profondeur du sol, en remontaient avec ces mêmes eaux alcalinisées par un sulfure.

On a donc examiné les gaz extraits de l'eau de Seine, alimentant les laboratoires de la Sorbonne, et de l'eau de mer, recueillie à marée haute dans l'Océan. On y a recherché l'hélium, indépendamment de l'argon, dont la présence était certaine.

Ces gaz, recueillis avec les précautions ordinaires et dépouillés d'acide carbonique par la potasse, ont été traités de deux manières différentes. On a enlevé l'azote, soit en faisant absorber ce gaz par du magnésium chauffé au rouge, soit en le combinant avec de l'oxygène sous l'influence des étincelles électriques en présence de la potasse.

Ce dernier procédé, plus lent, donne une grande sécurité parce que le gaz, constamment renfermé dans le même tube de verre, sur le mercure, sans transvasements, est à l'abri de tout mélange avec des quantités même très faibles des gaz de l'atmosphère.

Le résidu gazeux obtenu était séché sur la potasse fondue et mis en communication, suivant le procédé décrit (t. 13, p. 1014), avec un tube de Plucker à électrodes de magnésium, dans lequel on fait le vide à l'aide de la pompe à mercure.

On effectue quelques balayages avec les gaz à examiner et chaque fois on fait de nouveau le vide. Enfin, après une dernière introduction de ces gaz, on détermine le passage de l'effluve entre les électrodes de magnésium.

Le spectroscope indique toujours au début la présence de traces d'azote ; mais, en prolongeant l'expérience, on arrive à les faire

disparaître. On a pu alors constater que les spectres fournis par les gaz des sources de Cauterets étaient notablement différents de ceux fournis par les gaz extraits de l'eau de Seine ou de l'eau de mer.

Ces derniers donnent le spectre de l'argon et seulement des traces à peine sensibles et même souvent douteuses du spectre de l'hélium, tandis que les gaz recueillis au griffon de la Raillère, ou extraits par l'ébullition de l'eau de la même source, donnent très nettement les raies caractéristiques de l'argon et celles de l'hélium, et que les gaz recueillis aux griffons des sources du Bois donnent surtout les raies caractéristiques de l'hélium.

L'hélium contenu dans les gaz dégagés par les sources minérales de Cauterets ne paraît donc pas pouvoir être attribué à l'atmosphère. Ce gaz provient probablement des roches contenues dans les terrains que ces eaux minérales ont traversés.

La présence, constatée dans ces derniers temps, de l'hélium dans un certain nombre de minéraux, tels que la clévéite, la broggérite, l'orangite, la monazite, etc., rend cette conclusion au moins possible, de sorte que, en dehors de toute considération médicale, l'étude des gaz dégagés par les eaux minérales tirerait un intérêt particulier de ce fait que ces gaz pourraient nous fournir de nouveaux renseignements sur les éléments des roches que ces eaux rencontrent dans les terrains d'où elles jaillissent. P. ADAM.

Sur la séparation de l'argon et de l'azote atmosphérique ; Claudius LIMB (*C. R.*, t. 121, p. 887). — Un des meilleurs procédés pour séparer l'argon de l'azote consiste à faire absorber ce dernier par le lithium. Malheureusement ce métal est cher. L'auteur propose d'absorber l'azote par le baryum qu'on obtiendrait facilement au moment de l'expérience en chauffant, dans un tube de fer, un mélange de sodium et de fluorure de baryum ou de fluorure double de baryum et de sodium. On ferait ensuite passer dans le tube l'azote atmosphérique sec et privé d'acide carbonique et d'oxygène.

P. ADAM.

Sur le siliciure de manganèse ; VIGOUROUX (*C. R.*, t. 121, p. 771). — Le siliciure de manganèse cristallisé a été préparé dans ce travail de trois façons différentes : 1° action directe du silicium sur le métal ; 2° action du silicium sur l'oxyde ; 3° action du carbone sur un mélange de silice et d'oxyde.

1° En chauffant au four électrique, dans des creusets de charbon, des mélanges de silicium (10 p.) et de manganèse (90 p.) préparés

par le procédé de M. Moissan, on obtient des culots métalliques, grisâtres, cassants, qui, à l'œil nu, semblent formés de nombreux cristaux accolés; la plupart s'effritent facilement. L'eau, à l'ébullition, les attaque avec dégagement de gaz, dépôt de siliciure métallique et d'hydrate de manganèse. Lorsque ce liquide les a complètement désagrégés, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'oxyde et achève l'attaque du métal libre, en même temps qu'il attaque un peu le siliciure et qu'il dépose de la silice. On lave le résidu, on le traite rapidement par l'acide fluorhydrique étendu pour dissoudre la silice; puis, on lave à nouveau et l'on sèche. On obtient des cristaux dans lesquels le silicium et le manganèse répondent à la formule SiMn^2 . Mais ils ne constituent pas une poudre homogène; examinés au microscope, ils sont souvent souillés d'oxyde de manganèse et entremêlés de cristaux verdâtres de siliciure de carbone.

2° En réduisant de même, au four électrique, des mélanges de silice (1 p.), oxyde salin de manganèse (3 p.) et de charbon de sucre (1 p.), on a obtenu des culots gris d'acier, généralement plus friables que les précédents, plus ou moins caverneux, et répandant à l'air une odeur de carbure d'hydrogène. Concassés et traités comme précédemment, ils abandonnaient encore du siliciure de manganèse, mais ils étaient fortement souillés de graphite et de siliciure de carbone. Comme ce dernier composé est plus difficile à attaquer que le corps à isoler lui-même, on a cherché à éliminer le carbone des préparations.

3° On a donc placé, dans des nacelles en porcelaine, des mélanges bien tassés de silicium (35 à 40 gr.). Ces dernières étaient introduites dans des tubes de même matière traversés par de l'hydrogène bien sec, et chauffés à la température de ramollissement de la porcelaine dans des fours à réverbère alimentés par du charbon de cornue. Après refroidissement, chaque nacelle renfermait une scorie vitrifiée, de couleur violacée, au milieu de laquelle se trouvait un culot métallique pesant de 10 à 12 grammes. Tous ces culots étaient sillonnés de nombreuses stries parallèles qui indiquaient la présence d'un corps cristallisé; leur surface était métallique, bien brillante et présentait, sous certaines incidences, des reflets jaune pâle. Fragmentés et traités par l'eau bouillante, ils étaient généralement peu attaqués. L'analyse a montré qu'ils répondaient à la formule SiMn^2 .

C'est le corps ainsi préparé qui a servi à l'étude des propriétés de ce composé.

Propriétés physiques. — Le siliciure de manganèse a l'éclat

métallique ; il est très dur et très cassant, parfaitement cristallisé. Son aspect est gris d'acier ; sous certaines incidences, il offre des reflets jaune pâle. $D_{15} = 6,6$. Il est inaltérable à l'air sec et fond au four à reverbère.

Propriétés chimiques. — Le fluor l'attaque à froid avec formation de fluorure de silicium ; si on chauffe, si peu que ce soit, il y a incandescence. Le chlore sec agit vers 500° , avec incandescence ; le brome et l'iode agissent plus difficilement.

L'oxygène pur, l'air l'attaquent au rouge. L'acide fluorhydrique gazeux et sec l'attaque facilement ; l'acide chlorhydrique agit avec incandescence bien avant le rouge ; il se forme des vapeurs qui, amenées dans l'eau, abandonnent de la silice et de l'hydrogène ; dans la nacelle, on trouve du chlorure de manganèse. L'acide iodhydrique, gazeux et sec, produit un effet analogue.

L'eau n'a d'action ni à la température ordinaire, ni à 100° ; au rouge, elle est décomposée, l'oxygène se fixe sur le siliciure, l'hydrogène se dégage. Les acides étendus agissent rapidement ; il se forme un sel de manganèse soluble et de la silice gélatineuse qui entrave de plus en plus l'attaque. Lorsque le siliciure renferme des carbures métalliques, les acides l'attaquent avec énergie en produisant un dégagement de carbure d'hydrogène à odeur désagréable. L'acide fluorhydrique l'attaque avec violence, parce que la silice n'entrave plus la réaction. L'acide azotique concentré l'attaque à chaud avec production de vapeurs rutilantes, d'azotate de manganèse qui se dissout et de silice qui se dépose. L'eau régale produit une action de même nature.

La potasse en solution n'a pas d'effet ; la potasse caustique l'attaque avec énergie à chaud, surtout lorsqu'il est bien pulvérisé. Il en est de même des carbonates alcalins en fusion, et d'un mélange de carbonate et d'azotate de potassium. P. ADAM.

Sur l'amalgame de chrome et quelques propriétés du chrome métallique ; J. FÉRÉE (C. R., t. 121, p. 822). — L'amalgame de chrome a été peu étudié jusqu'à présent. On le préparait par l'action des composés halogénés du chrome sur l'amalgame de sodium. Ce procédé donnant de mauvais résultats, l'auteur a essayé la méthode électrolytique.

Pour obtenir de grandes quantités d'amalgame de chrome, il faut électrolyser une liqueur renfermant 160 grammes de chlorure chromique cristallisé, 100 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 740 grammes d'eau. Il faut encore une densité de courant suffisamment élevée.

Avec un courant de 22 ampères et une surface mercurielle de 844,05, soit une densité de 0,273, on a obtenu en peu de temps plus de 1^{kg},500 d'amalgame solide. Quand on a préparé une quantité suffisante d'amalgame, on décante la solution aqueuse, on lave le produit à l'eau froide ; on le sèche sur du papier et on le comprime dans une peau de chamois.

L'amalgame Hg^3Cr ainsi obtenu, comprimé pendant quelques minutes à une pression de 200 kilogrammes par centimètre carré, perd du mercure et donne un nouvel amalgame de composition constante, HgCr .

L'amalgame Hg^3Cr est mou, brillant, peu altérable à l'air ; chauffé, il perd du mercure sans fondre et s'oxyde rapidement.

L'amalgame HgCr est plus dur ; il est brillant comme le précédent, mais il s'altère plus facilement en laissant bientôt perler à sa surface de petites gouttelettes de mercure.

Ces deux amalgames, calcinés dans le vide, laissent un résidu de chrome métallique, très friable, mais conservant la forme de la substance primitive.

Par distillation dans le vide, au-dessous de 300°, de l'un de ces amalgames, on obtient du chrome métallique dont les propriétés sont très différentes de celles du chrome de Deville et de Fremy.

Ce chrome est pyrophorique à froid : il s'enflamme spontanément dans l'air et, chose curieuse, il absorbe à la fois les deux éléments azote et oxygène ; la chaleur dégagée est suffisante pour porter toute la masse au rouge vif, tandis que le chrome préparé par M. Moissan, en distillant l'amalgame au-dessus de 350°, ne s'enflamme dans l'air qu'après avoir été légèrement chauffé.

Le chrome pyrophorique possède des propriétés semblables à celles du manganèse pyrophorique obtenu dans les mêmes conditions par M. Guntz. Ainsi, il absorbe, avec incandescence, le bioxyde d'azote pour donner de l'azoture et de l'oxyde de chrome, et cette réaction a lieu à froid. Chauffé dans un courant d'azote, il devient également incandescent et forme un azoture de chrome.

L'activité chimique de ce corps est si considérable qu'il absorbe l'acide sulfureux à froid avec incandescence, et que, si on le chauffe très légèrement dans un courant d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique, la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour le porter au rouge vif.

Calciné, le chrome pyrophorique devient beaucoup moins actif ; il est sensiblement inaltérable à l'air et n'a d'action sur l'acide sulfureux, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone que s'il est chauffé assez fortement.

P. ADAM.

Action du phénol sur l'iodure mercurieux ; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 121, p. 768). — L'action du phénol sur l'iodure mercurieux est analogue à celle de l'aniline étudiée (*Bull.*, t. 13, p. 1034). La plupart des phénols (phénol ordinaire, thymol, résorcine, pyrogallol) exercent la même action, mais celle du phénol ordinaire est la plus marquée.

Remarquons que les phénols dissolvent en grande quantité l'iodure mercurique à chaud et le laissent déposer à froid sous la modification jaune, revenant lentement à la modification rouge. 100 grammes de phénol ordinaire dissolvent facilement à chaud 10 grammes d'iodure mercurique.

1° A la température de l'ébullition (180°), le phénol décompose l'iodure mercurieux en mercure métallique qui se dépose et iodure mercurique qui entre en solution. La décomposition est complète si l'on emploie une grande quantité de phénol. On réalise l'expérience en chauffant quelques instants à l'ébullition le mélange de 100 grammes de phénol et 2^{gr},50 d'iodure mercurieux ;

2° Toujours à la température de l'ébullition, si le phénol est en moindre proportion, une partie de l'iodure mercurieux reste intacte, mêlée au mercure provenant de la décomposition de l'autre partie. La décomposition est donc limitée. C'est ce qu'on observe en maintenant à l'ébullition le mélange de 100 grammes de phénol et 10 grammes d'iodure mercurieux.

Lorsque la décomposition s'arrête, l'état d'équilibre étant atteint, 100 grammes du liquide contiennent 2^{gr},75 d'iodure mercurique en solution, quantité qui reste fixe quelle que soit la durée de l'ébullition ;

3° Inversement, si l'on fait agir sur le mercure métallique une solution bouillante d'iodure mercurique dans le phénol, contenant plus de 2^{gr},75 d'iodure mercurique par 100 grammes, il se produit de l'iodure mercurieux.

On observe cette action en dissolvant, à l'aide de la chaleur, 10 grammes d'iodure mercurique dans 100 grammes de phénol, portant à l'ébullition, ajoutant un excès de mercure et agitant. On voit le mercure se ternir immédiatement, puis se couvrir d'une couche épaisse et verdâtre d'iodure mercurieux. Le phénomène est donc réversible, mais l'action n'est pas complète ; il reste de l'iodure mercurique libre en solution, quelle que soit la durée de l'ébullition. On constate, lorsque l'équilibre est atteint, que 100 grammes de liqueur contiennent 2^{gr},75 d'iodure mercurique en solution, c'est-à-dire la même quantité constatée plus haut, lorsqu'on faisait

agir le phénol sur l'iodure mercurieux et que la décomposition s'arrêtait.

Arrêtée à l'ébullition, la décomposition de l'iodure mercurieux par le phénol est limitée; elle s'arrête quand la liqueur contient 2,75 0/0 d'iodure mercurique. En présence de mercure, si le phénol contient plus de 2,75 0/0 d'iodure au maximum, il se fait de l'iodure mercurieux jusqu'à ce que la teneur en iodure mercurique soit de 2,75.

Le phénol chargé de plus de 2,75 d'iodure mercurique pour 100 grammes dissout à l'ébullition un peu d'iodure mercurieux, environ 0^{sr},05 pour 100 grammes de phénol. P. ADAM.

Action de l'alcool sur l'iodure mercurieux; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 121, p. 888). — L'iodure mercurieux est décomposé par l'alcool, et cette action est limitée et reversible.

1° Pour observer la décomposition complète, on divise et délave soigneusement au mortier 0^{sr},200 d'iodure mercurieux dans 20 grammes d'alcool à 95°, on fait passer le tout dans une fiole conique à fond plat, on lave le mortier avec 80 grammes d'alcool qu'on réunit au reste, en sorte qu'on a employé en tout 100 grammes d'alcool. La fiole étant reliée à un réfrigérant à un reflux, on porte à l'ébullition qu'on maintient pendant trente minutes au moins, en protégeant par un manchon opaque l'appareil contre la lumière. Après ce temps, on constate que l'iodure mercurieux a disparu et qu'il existe à sa place une couche grise pulvérulente. D'une part, le dépôt gris, observé au microscope, se montre formé de globules se soudant entre eux; d'autre part, l'alcool surnageant, filtré immédiatement et évaporé dans le vide, abandonne 0^{sr},139 d'iodure mercurique (théorie, 0^{sr},138). La décomposition a donc été complète.

2° En augmentant fortement la proportion de l'iodure mercurieux, la décomposition est incomplète et ne peut être constatée *de visu*; mais l'analyse de l'alcool surnageant peut fournir des indications. S'il y a eu décomposition, il laissera à l'évaporation de l'iodure mercurique. On pourrait, il est vrai, dire que cet iodure mercurique était à l'état de liberté dans l'iodure mercurieux impur et que l'alcool n'a fait qu'opérer un lavage. Pour se mettre à l'abri de cette critique et supposant l'iodure mercurieux définitivement débarrassé de biiodure par le premier traitement, on a recommencé sur lui une deuxième, une troisième et jusqu'à une sixième action de l'alcool bouillant.

On a trouvé les résultats suivants :

	Hgl ¹ .
1 ^{er} traitement : 100 ^{er} du liquide (alcool à 95°) contiennent.....	0 ^{er} ,231
2 ^e traitement : — — — — —	0,236
3 ^e traitement : — — — — —	0,228
4 ^e traitement : — — — — —	0,218
5 ^e traitement : — — — — —	0,220
6 ^e traitement : — — — — —	0,222

(Moyenne des 4 derniers traitements : 0^{er},222.)

Pendant ces actions successives de l'alcool, l'iodure mercurieux a changé de couleur ; il est devenu noir verdâtre ; sa composition a varié. Il contenait avant l'action : mercure, 62,96 0/0 ; iode, 36,74 0/0. Il contient après l'action : mercure, 77,10 0/0 ; iode, 22,38 0/0.

Ainsi, l'alcool bouillant décompose l'iodure mercurieux en mercure et iodure mercurique, et la décomposition s'arrête lorsque 100 grammes du liquide contiennent en moyenne 0^{er},222 d'iodure mercurique en solution.

3^e Toute solution alcoolique contenant plus de 0^{er},222 d'iodure mercurique par 100 grammes attaque le mercure métallique et forme de l'iodure mercurieux. Cette formation de sel au minimum est limitée et s'arrête quand la teneur en biiodure est descendue à un certain nombre fixe pour une température donnée. Ce nombre est le même (0,216) que celui déterminé dans l'expérience de décomposition.

Il résulte de ces faits que 1,000 grammes d'alcool bouillant décomposent environ 3^{er},15 d'iodure mercurieux ; que l'alcool employé au lavage de l'iodure mercurieux dans la préparation de ce corps l'enrichit constamment en mercure et sort indéfiniment chargé d'iodure mercurique, et enfin que la séparation quantitative des iodures mercurieux et mercurique par l'alcool est un procédé défectueux.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

L'or : gites aurifères, extraction de l'or, traitement du minéral, emploi et analyse de l'or, vocabulaire aurifère ; par M. H. de la COUX, ingénieur-chimiste. Paris, Bernard Tignol, 53 bis, quai des Grands-Augustins ; un volume de 328 pages.

Cette fièvre de l'or causée par la découverte de récents gites aurifères et les progrès incessants qu'on a apportés à la métallurgie de ce fameux métal précieux est encore plus accentuée à l'heure actuelle, que ne l'était celle provoquée, il y a près de cinquante ans, par la découverte des riches placers californiens.

Dans l'état d'une question aussi importante que celle de l'or on peut considérer quatre parties distinctes : 1° les gisements aurifères ; on doit s'arrêter d'une façon toute spéciale à ceux du Transvaal, de Siam, de Californie, de Sibérie et de Transylvanie ; 2° la métallurgie, que l'on peut diviser ainsi : traitement des alluvions, traitement des minerais directement amalgamés, traitement des minerais rebelles à l'amalgamation, procédés électrochimiques ; 3° la technologie ; 4° l'analyse.

C'est ce qu'a très bien compris M. H. de la Coux, qui dans une étude sagement approfondie, avec une compétence autorisée, a réuni dans un ouvrage intitulé : *L'Or*, tous les détails de cette délicate et intéressante question.

Il a montré la métallurgie de l'or dans toutes ses phases et nous l'a fait suivre pas à pas, partant de la première battée jusqu'aux procédés récents de Mac Arthur-Forrest, Siemens et Halske, de Wilde, etc.

Son ouvrage, tout en étant précis, est resté clair et il est appelé à rendre de grands services.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 FÉVRIER 1896.

Présidence de M. MOISSAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. CARRION, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine.

Sont nommés membres non résidents :

M. CHEVASSUS, préparateur à la Faculté de Lyon ;

M. SECRÉTANT (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon ;

M. BOURCE (Paul), étudiant en médecine, 2, rue de la Préfecture, à Besançon.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. CATOR, pharmacien de 1^{re} classe, 150, rue Saint-Maur, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. VALEUR (Amand), interne en pharmacie à l'hôpital Ricord, présenté par MM. LEXTREIT et BÉHAL ;

M. BERNARD, préparateur à l'École centrale, présenté par MM. ENGEL et BÉHAL ;

M. THIBAUT, licencié ès-sciences, 21, place du Marché-Saint-Honoré, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. A.-F. HOLLEMAN, professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas), présenté par MM. LOBRY DE BRUYN et FRIEDEL.

La Société a reçu un pli cacheté de M. A. Brochet, à la date du 21 février 1896, et deux plis cachetés de MM. Barbier et Bouveault, à la date du 23 février et du 26 février 1896.

Ce procédé, nié dans une critique superficielle de M. A. Combes, est pourtant parfaitement exact.

M. Maumené signale ensuite un nouveau procédé consistant à traiter le ferrocyanhydrate d'H³Az dans l'alcool absolu par le sesquichlorure de fer Fe³Cl³ anhydre.

Il relève ensuite les erreurs commises dans l'étude des ferrocyanures qui contiennent AlO³Fe²O³MoO³ et non les métaux du type FeCy³M³.

M. MAUMENÉ fait observer que M. Ch. Combes n'a éprouvé que des déceptions dans son étude, comme il arrive dans toutes les recherches faites avec les hypothèses auxquelles s'obstinent beaucoup trop de chimistes. Il n'en aurait aucune à subir s'il voulait bien se diriger d'après les deux lois dont M. Maumené ne cesse de fournir des preuves.

Le siliciure de manganèse a, d'après M. Ch. Combes, des compositions très diverses. Le plus commun tiendrait 20 0/0 de silicium environ. En effet, la loi donne :

Siliciure normal.....	Si ^{27.5} Mn ²⁸
Siliciure commun.....	Si ^{27.5} Mn ²⁸ × ¹³ / ₃ = 121.3

ce qui correspond à :



et

Si.....	28	20.21
Mn ^{4.413} ..	121.3	79.79
	149.3	100.80

M. Ch. COMBES rappelle les résultats qu'il a déjà communiqués à la Société chimique. Le silicichloroforme se combine à l'aniline en donnant les composés



dans lesquels le silicium est attaché à l'azote. Il a continué ses recherches et en faisant agir la diméthylaniline parabromée sur le tétrachlorure de silicium et le silicichloroforme, en présence de sodium, il a obtenu les combinaisons



Cette dernière combinaison est l'analogue silicié de la leucobase

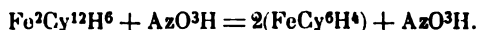
du violet hexaméthylé. En l'oxydant par l'azotate mercurieux, on obtient le silicol correspondant



Ce composé, ainsi que ses sels, sont incolores, quoique leur constitution ne diffère de celle des matières colorantes correspondantes que par le remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium.

En terminant, M. Combes ajoute que, ayant eu à préparer de grandes quantités de silicichloroforme, il a depuis plusieurs années simplifié la préparation de ce produit. Il décrit l'appareil dans lequel il réalise cette préparation et celle du silicibromoforme. Il s'est toujours servi du siliciure de cuivre à 20 0/0 de silicium, préparé au four électrique de M. Héroult, et qu'on trouve dans le commerce depuis 1889.

MM. MARQUIS et C. MARIE ont fait réagir l'acide azoteux préparé par l'azotite de Na et CO_2 sur les ferro et ferricyanures et formulent les réactions de la façon suivante :



montrant ainsi que l'on peut passer facilement des hexacyanures FeCy^6R^4 aux pentacyanures FeCy^5R^3 , réaction peu compatible avec l'hypothèse de la constitution cyclique de ces corps.

M. MAQUENNE communique à la Société la disposition qu'il emploie pour la préparation de l'argon ; le principe de sa méthode consiste à absorber simultanément l'oxygène et l'azote de l'air par un mélange de chaux vive et de magnésium en poudre ; une petite trompe à mercure détermine dans l'appareil une circulation continue des gaz qui finissent par se dépouiller entièrement de l'oxygène et de l'azote qu'ils renfermaient au début. La quantité de magnésium nécessaire est d'environ 3^{gr},5 par litre d'air sec.

M. MOUREU a obtenu la méthylène-pyrocatechine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}^3$ en faisant réagir l'iodure de méthylène sur la pyrocatechine disodée. C'est un liquide huileux, insoluble dans les alcalis, distillant à 172-173° et ayant pour densité 1,203. Il présente un certain intérêt, en ce sens qu'il est le premier terme de la série des corps analogues dans la série aromatique et qu'il constitue le noyau du safrol et du pipéronal.

M. A. COLSON a obtenu par influence électrique des photographies dont il présente des échantillons à la Société chimique.

M. Colson applique contre le gélatinobromure un cliché métallique ou non portant un dessin à jour. Le cliché est recouvert d'une seconde plaque de verre, et les deux faces extérieures de ce système sont recouvertes de feuilles d'étain et d'une bordure isolante, de façon à former un condensateur électrique que l'on charge avec une machine à frottement. Le gélatinobromure est décomposé le long des traits et non sous le métal du cliché, d'autant plus vite que la charge est plus forte.

Si le cliché est un papier transparent portant un dessin à l'encre de Chine, les traits sont, au contraire, réservés. Dans ce cas, le métal qui sert à fabriquer le condensateur paraît avoir une influence sur la rapidité avec laquelle l'image se produit; elle paraît se former plus lentement quand on remplace l'étain par le cuivre, et surtout par l'or ou l'argent.

L'influence de l'effluve sur les papiers photographiques a été déjà signalée; mais ces premiers résultats démontrent que le phénomène n'est pas simple, et il y a lieu de rechercher ce qui se passe avec une charge assez faible pour ne pas donner d'étincelle.

M. CARNOT présente deux notes : 1^{re} *Analyse par les procédés volumétriques d'un mélange de chlorures, d'hypochlorites et de chlorates*; 2^{re} *Analyse d'un mélange de chlorures de chlorates et de perchlorates*.

La Société a reçu une note imprimée de M. le D^r Antonio de Gordon y de Acosta, intitulée : *Una responsabilidad de nuestros cafes*.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 4 MARS 1896.

Présidence de M. BÉCHAMP, vice-président.

Sont nommés membres résidents :

M. CATOR, pharmacien de 1^{re} classe, 150, rue Saint-Maur, à Paris;

M. VALEUR (Amand), interne en pharmacie, à l'hôpital Ricord, à Paris;

M. THIBAUT, licencié es-sciences, 21, place du Marché-Saint-Honoré, à Paris;

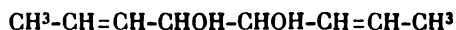
M. BERNARD, préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.

Est nommé membre non résident.

M. HOLLEMAN (A. -E.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).

M. LESPIEAU en faisant réagir le dibromopropène sur le cyanure de potassium en solution aqueuse a obtenu un nitrile distillable sous pression réduite. Ce nitrile saponifié par l'acide chlorhydrique bouillant, a fourni un acide fondant à 58-59°, répondant probablement à la formule $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$.

M. CHARON a obtenu en réduisant l'aldéhyde crotonique en solution acétique par le couple de zinc-cuivre : 1 0/0 environ d'aldéhyde butylique ; 25 0/0 d'alcool crotonylique bouillant à 122-123° sous la pression ordinaire et 50 à 60 0/0 d'un glycol non saturé de formule :



bouillant à 122-123° sous 9 millimètres, fixant quatre atomes de brome en donnant :



Ce glycol donne une diacétine bouillant à 133-134° sous 11 millimètres.

L'étude de ces différents produits est continuée.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

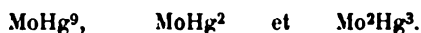
SÉANCE DU 18 MARS 1896.

Présidence de M. A. HALLER.

MM. A. HALLER et MICHEL ont observé que lorsqu'on chauffe de la benzine renfermant du thiophène avec de petites quantités de chlorure d'aluminium anhydre (0,5 à 1 0/0), il se produit un dégagement d'acides sulfhydrique et chlorhydrique, et que la benzine,

après distillation et lavage à la soude, ne donnait plus la réaction colorée de l'isatine en présence de l'acide sulfurique. Ils préconisent donc ce traitement des benzines thiophéniques chaque fois qu'il s'agit d'obtenir une benzine pure. Ils ont constaté, en outre, que des benzènes ainsi purifiés ne noircissaient plus en présence d'acide sulfurique et ne donnaient plus de produits visqueux et incristallisables dans les condensations effectuées avec ce carbure en présence de chlorure d'aluminium. Il en est ainsi de la préparation de l'acide benzoylbenzoïque, du diphenylphthalide, du ditolylphthalide, etc. Le toluène se prête à la même réaction et peut être débarrassé du thiotolène qu'il renferme. Il est toutefois à remarquer qu'avec ce dernier carbure il y a une perte notable, qui peut aller jusqu'à 30 0/0, suivant la quantité de chlorure d'aluminium employée. Il se forme, dans ces conditions, des produits de condensation, diphenylméthane, triphenylméthane, etc.

M. FÉRÉE a analysé l'amalgame de molybdène solide qu'il a obtenu par voie électrolytique. Cet amalgame, soumis à des pressions différentes, abandonne du mercure et donne des corps stables pour des pressions déterminées. Il a préparé ainsi des amalgames correspondant aux formules suivantes :



Par distillation de ces amalgames, on obtient du molybdène pyrophorique qui décompose à froid l'acide sulfureux en devenant incandescent. Ce molybdène est sans action sur l'azote et l'acide carbonique, mais, chauffé au rouge sombre, il réagit sur l'oxyde de carbone avec un grand dégagement de chaleur.

M. Férée se propose d'étudier les produits formés dans ces réactions, ainsi que d'autres propriétés de ce métal.

M. MESLANS a entrepris l'étude des fluorures de soufre. Outre l'action directe du fluor sur le soufre ou ses oxydes, la double décomposition entre les dérivés chlorés du soufre et divers fluorures, et plus particulièrement le fluorure de zinc anhydre, lui ont permis de préparer plusieurs de ces composés, dont quelques-uns sont gazeux.

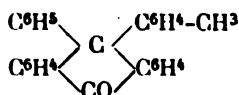
M. Meslans décrit plus spécialement l'un d'entre eux, le fluorure de thyonyle SOF^2 ; c'est un gaz incolore qui ne se liquéfie qu'au voisinage de -30° . La densité de ce gaz est de 2,9. Introduit dans les voies respiratoires, il provoque une suffocation très pénible, comme l'oxychlorure de carbone. Sec et pur, il n'attaque ni

le verre ni le mercure. L'eau le détruit lentement en donnant un mélange d'acides sulfureux et fluorhydrique. Le gaz ammoniac réagit de suite en donnant un mélange de thionamide $\text{SO}(\text{AzH}_2)_2$ et de fluorure d'ammonium.

M. Meslans poursuit l'étude des autres fluorures, dont il fera connaître les propriétés dans une prochaine communication.

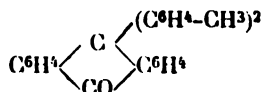
M. Guyot a poursuivi les travaux commencés en collaboration avec M. Haller sur la diphenylanthrone et ses dérivés. Il décrit la préparation et les propriétés de quelques homologues méthylés dans lesquels les groupes méthyle semblent occuper la position para vis-à-vis du carbone tétraphénylé.

La phényltolylanthrone



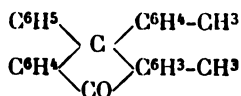
s'obtient par condensation du phényloxanthranol ou de son chlorure avec le toluène. Petits cristaux blancs fondant à 209° .

La ditolylanthrone



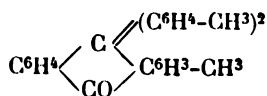
s'obtient par condensation du chlorure d'anthraquinone avec le toluène. Elle cristallise dans la nitrobenzine en gros prismes transparents fondant à 235° et qui appartiennent au système clinorhombique.

La phényltolyl- β -méthylanthrone



est isomérique avec la précédente et se forme par condensation du toluène avec le phénylméthylloxanthranol. Petits cristaux difficilement sublimables, fondant à 176° .

La ditolyl- β -méthylanthrone



a été trouvée parmi les produits secondaires de la préparation de

la ditolylphthalide. Elle se forme encore soit par condensation du toluène avec le tolylméthoxyanthranol, soit par condensation du même carbure avec la modification du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°. M. Guyot fait remarquer que ce dernier mode de formation vient à l'appui de la formule de constitution dissymétrique proposée par M. Haller et lui pour ce tétrachlorure.

Cette anthrone se présente en petits cristaux, fondant à 217° et difficilement sublimables.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 51. — Analyse, par les procédés volumétriques, d'un mélange de chlorures, d'hypochlorites et de chlorates; par M. Ad. CARNOT.

On sait que le chlore, agissant sur les hydrates alcalins ou alcalino-terreux, donne naissance à des chlorures et, en même temps, à des chlorates ou à des hypochlorites, suivant que la température et la concentration des liquides sont plus ou moins élevées. Dans des conditions moyennes, les trois sortes de sels se forment ensemble.

Il se produit un mélange des mêmes sels lorsque l'on soumet des solutions de chlorure de sodium à l'électrolyse, suivant les procédés récemment essayés en vue de la fabrication du chlore libre et de la soude caustique ou de celle des chlorates ou des hypochlorites.

Il y a, dans ces divers cas, grand intérêt pour l'industrie à pouvoir déterminer facilement la proportion de chacun des sels contenus.

Une question analogue se présente, lorsqu'on a besoin de connaître la véritable composition d'un chlorure de chaux; car ce produit renferme toujours un peu de chlorate, même lorsqu'il a été préparé récemment et avec soin (Lunge et Schoch), la proportion de ce sel augmente d'ailleurs progressivement avec le temps (Pattinson), surtout lorsque le chlorure décolorant a été fabriqué avec de la chaux en partie carbonatée (Frésenius).

Deux méthodes ont été proposées déjà pour le dosage du chlore dans le chlorure de chaux.

Pattinson (1) et, après lui, Norton (2) se sont bornés à calculer le chlorate par différence en dosant le chlore du chlorure préexistant et, de nouveau, celui du chlorure total, après réduction du chlorate par l'acide sulfureux.

Frésenius a très justement reproché à ce procédé l'incertitude que doit laisser la détermination d'une très petite quantité de chlorate par la différence de deux dosages sur des quantités importantes de chlorures.

Il a lui-même proposé une méthode (3), qui consiste à décomposer l'hypochlorite seul par l'acétate de plomb en excès, à laisser dégager le chlore pendant huit à dix heures à la température ordinaire, puis à précipiter, dans la solution filtrée, les sels de calcium et de plomb par le carbonate de sodium; à évaporer presque à siccité, enfin à doser le chlorate dans le résidu par la méthode de Bunsen (addition d'acide chlorhydrique, distillation du chlore qui va agir sur de l'iodure de potassium, enfin dosage de l'iode mis en liberté au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium).

Cette méthode est fort bonne pour une recherche scientifique isolée, où l'on n'a pas à regretter le temps employé, mais non pour les opérations de l'industrie, où la simplicité des procédés et la rapidité sont indispensables.

Pour déterminer la proportion des hypochlorites, des chlorates et des chlorures dans une dissolution contenant ces trois sels en proportions quelconques, je crois pouvoir recommander la méthode suivante, comme étant à la fois très rapide et très exacte.

Toutes les opérations s'exécutent successivement sur une seule et même prise d'essai de la solution saline.

1° On détermine d'abord l'hypochlorite par le procédé connu de l'arsénite de sodium; je me suis assuré que, dans les conditions de l'expérience, ce réactif n'exerce absolument aucune réduction sur le chlorate, la liqueur étant neutre ou alcaline.

2° On acidifie alors par l'acide sulfurique et l'on verse une quantité mesurée de sulfate ferreux, dont on titre l'excès par le permanganate de potassium. On détermine ainsi le chlorate d'après la quantité d'oxygène qu'il cède au sulfate ferreux.

3° Enfin, on dose le chlore total provenant, soit du chlorure primitif, soit de la réduction de l'hypochlorite et du chlorate, par le

(1) *Journal of the Society of chemical Industry*, 1888.

(2) *Chemical News*, 1892.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1895, t. 34, p. 434; et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1896, t. 16, p. 105.

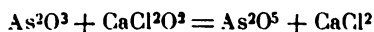
procédé de l'azotate d'argent et du sulfocyanure d'ammonium, ce procédé permettant d'opérer dans une liqueur acide, comme celle à laquelle on est conduit par l'opération précédente.

Connaissant directement par les deux premiers essais les proportions exactes d'hypochlorite et de chlorate, on en déduit la quantité correspondante de chlore; le dernier essai permet donc de connaître, par différence, la quantité de chlore qui existait à l'état de chlorure dans la liqueur primitive. Il n'y a aucun inconvénient à se servir ici d'un dosage par différence, parce qu'il s'applique au sel le plus abondant et le moins utile à déterminer exactement.

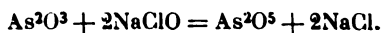
Après ces indications générales, je dois donner quelques détails sur la manière d'opérer les trois dosages successifs.

I. Le mélange d'hypochlorite, chlorate et chlorure, prélevé sur la solution de chlorure de sodium électrolysée ou sur le liquide provenant du lessivage du chlorure décolorant, est versé dans le verre à essai. On y fait aussitôt couler d'une burette graduée une dissolution titrée d'arsénite de sodium, préparée comme d'ordinaire, jusqu'à réduction complète de l'hypochlorite. Pour fixer le moment précis où la réduction est achevée, on porte, au bout de l'agitateur en verre, une goutte du liquide sur une soucoupe de porcelaine au contact d'une goutte de solution d'iodure de potassium et d'amidon préparée à l'avance (1).

Il se produit par le mélange des deux gouttes une coloration bleue, tant qu'il reste de l'hypochlorite non réduit. Dès que le mélange cesse de se colorer, on lit le volume de la liqueur arsénieuse et on en conclut la proportion d'hypochlorite ou celle d'acide hypochloreux, qui l'a transformée en acide arsénique, ou enfin celle du chlore correspondant.



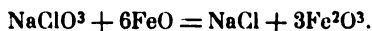
ou



II. On acidifie légèrement la liqueur, qui ne renferme plus que chlorate et chlorure, par l'acide sulfurique, et l'on y fait dissoudre du sulfate ferroso-ammonique en quantité au moins vingt fois égale au poids de chlorate présumé. Puis on chauffe jusque vers 100°,

(1) Délayer dans l'eau froide 3 grammes d'amidon; porter à l'ébullition en remuant; ajouter 1 gramme de carbonate de sodium et 1 gramme d'iodure de potassium; étendre à 500 centimètres cubes (Frésenius). Cette solution d'iodure est plus sensible que le papier ioduré amidonné.

en ajoutant, par petites quantités à la fois, 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de 15 centimètres cubes d'eau ; le mieux est pour cela de se servir d'un entonnoir à robinet, laissant tomber goutte à goutte la solution sulfurique. Après avoir bouché la fiole pour éviter le contact de l'air, on laisse un peu refroidir, puis on titre l'excès du sel ferreux au moyen du permanganate. Sachant la quantité de sel ferreux qui a été introduite au début, on a, par différence, la quantité qui a été peroxydée au détriment du chlorate ramené à l'état de chlorure.



Il est donc facile de calculer la proportion du chlorate ou celle de l'acide chlorique ou encore celle du chlore correspondant.

III. Quant au chlore total, qui se trouve maintenant en entier à l'état de chlorure, on le dose de la façon suivante : on fait d'abord disparaître la teinte rosée produite par le permanganate, en ajoutant quelque peu de sulfate ferreux cristallisé ou dissous ; puis on verse une quantité mesurée d'azotate d'argent, plus que suffisante pour précipiter tout le chlore, et l'on dose ensuite l'excès du sel d'argent au moyen de sulfocyanure d'ammonium, que l'on a titré par comparaison avec la solution de nitrate d'argent. Le sel ferrique précédemment formé par suroxydation du sel ferreux sert d'indicateur, en produisant une coloration rouge persistante aussitôt que le sulfocyanure ne trouve plus de sel d'argent à précipiter ; quant à l'acide arsénique provenant de la première opération, il ne gêne aucunement.

Afin d'éviter l'emploi d'une trop grande quantité de nitrate d'argent, qui serait nécessaire à raison de la forte proportion de chlorure à précipiter, on pourra n'employer qu'une partie aliquote de la liqueur.

Le chlore, qui se trouvait à l'état de chlorure dans la liqueur primitive, se calculera aisément, ainsi que je l'ai déjà dit, en retranchant du chlore total, qu'on vient de déterminer, les deux quantités déjà dosées à l'état d'hypochlorite et de chlorate.

Les trois opérations se succèdent donc sans interruption et sans préparation distincte et sont terminées en peu de temps. Il est utile, comme toujours, de contrôler les résultats en faisant une seconde série d'essais, afin d'éviter les erreurs accidentelles.

De nombreuses expériences m'ont permis de constater que la méthode fournit des résultats d'une grande précision. Ces expériences ont porté sur des quantités connues et très variées des

trois sels pris, soit isolément, soit deux à deux, soit tous les trois ensemble. Les chlorures et les chlorates étaient pesés à l'état de pureté ; quant au chlorure de chaux, de composition complexe comme toujours, il était traité par l'eau et la dissolution essayée une première fois pour hypochlorite, chlorate et chlorure, puis additionnée de quantités connues de chlorate et de chlorure alcalins pour être essayée à nouveau.

Les écarts observés entre les résultats des essais et les nombres calculés atteignaient rarement 1 milligramme en opérant sur 250 à 500 milligrammes.

N° 52. — Analyse d'un mélange de chlorures, de chlorates et de perchlorates ; par M. Ad. CARNOT.

Les produits de la calcination des chlorates peuvent renfermer des chlorates, des perchlorates et des chlorures, ils ne contiennent jamais d'hypochlorites ; de leur côté, les produits formés à froid ou par voie humide, chlorures décolorants et hypochlorites, ne renferment jamais de perchlorates.

L'examen de ces deux sortes de produits constitue donc deux problèmes tout à fait différents dans la pratique.

Je vais indiquer ici le mode d'analyse des produits de voie sèche, mélanges de chlorures, chlorates et perchlorates.

Je me suis assuré d'abord que les perchlorates ne subissent aucune réduction de la part des agents de voie humide qui transforment si aisément les chlorates en chlorures, notamment le sulfate ferreux cité dans la note précédente, l'acide sulfureux ou le zinc en présence des acides.

Dès lors, on pourra faire le dosage du *chlorate* et du *chlorure*, comme s'ils étaient seuls, par l'une des méthodes suivantes (A ou B).

A. On prend deux parties égales de la dissolution : sur l'une, on fait directement le dosage volumétrique du chlorure, après addition d'acide azotique et de sulfate ferrique, par l'azotate d'argent en excès et le sulfocyanure d'ammonium ; sur l'autre, on opère la réduction du chlorate par le sulfate ferreux en solution sulfurique et l'on continue de même pour doser le chlorure total. La première opération donne le chlore du chlorure et la seconde, par différence, le chlore du chlorate.

B. On opère sur un seul et même échantillon de la liqueur à analyser. On fait le dosage du chlorure au moyen d'une solution

titrée d'azotate d'argent versée dans la liqueur neutre, après y avoir ajouté un peu d'arséniate de soude ou de potasse, comme indicateur (de préférence au chromate de potasse qui aurait l'inconvénient d'agir sur le réducteur employé dans la suite). Puis on détermine le chlorate par addition d'acide sulfurique et de sulfate ferreux en quantité connue, comme il a été dit dans la note précédente. On peut donc calculer séparément le chlore du chlorure et celui du chlorate.

Quant au *perchlorate*, il faut le doser par une opération spéciale et, dans ce but, le réduire d'abord à l'état de chlorure par une opération de voie sèche, puisque la voie humide ne réussit pas.

On arrive difficilement à obtenir, sans perte de volatilisation, la réduction complète du perchlorate dans un creuset ou dans un tube de verre, bien que ces procédés aient été recommandés. Si l'on opère dans un creuset de platine, on observe un déficit notable. Si l'on se sert d'un tube à essai, on se rend compte, par la vue du sublimé blanc qui se dépose jusqu'à l'orifice du tube, qu'il y a tout au moins grand danger de perte. Le chlorure fondu a, d'ailleurs, quelque peine à se dissoudre.

Mais on peut éviter toute difficulté par un artifice assez simple, consistant à mêler la poudre saline à analyser avec quatre ou cinq fois son poids de sable quartzeux pur, assez fin, bien lavé et séché.

On introduit le mélange au fond d'un creuset de platine et l'on verse par-dessus une quantité de sable suffisante pour occuper dans le creuset une hauteur de 1 ou 2 centimètres, suivant la quantité de matière à traiter. L'expérience montre que 0^{cm},25 ou même 0^{cm},5 d'épaisseur de la couche de sable ne préserve pas entièrement d'une perte de volatilisation, quand on opère sur 0^{gr},500 ou 1 gramme de matière.

On chauffe sur le bec Bunsen pendant vingt à trente minutes, de façon que le fond seul du creuset soit porté au rouge. Le chlorate et le perchlorate se réduisent ainsi complètement et, s'il se volatilise du chlorure, il se condense aussitôt en pénétrant dans la couche moins chaude et perméable de sable, dont la base se trouve parfois agglutinée sur plusieurs millimètres d'épaisseur.

En reprenant par l'eau, on dissout en quelques secondes tout le chlorure ; on filtre et on lave le sable avec la plus grande facilité. Enfin, dans la solution neutre, on dose le chlore au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent, en présence de chromate ou d'arséniate alcalin.

Ce dosage fait connaître la proportion de *chlore total*. Celui du perchlorate se calculera donc par différence, en retranchant celui du chlorate et celui du chlorure, déjà déterminés par les opérations précédentes.

Cinq expériences de contrôle ont donné des écarts de moins de 0^{me},5.

N° 53. — Loi des doubles décompositions entre le cyanure de mercure et les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux; par M. Raoul VARET.

Les résultats obtenus au cours de mes recherches sur les combinaisons du cyanure de mercure avec les sels halogénés (*Bull. Soc. chim.*, t. 43, p. 1076) m'ont conduit à étudier, à l'aide des mêmes méthodes, la constitution des solutions obtenues en opposant au cyanure de mercure les principaux sels solubles des métaux alcalins et alcalino-terreux. Voici ce que j'ai constaté :

Les fluorures, les chlorures, les sulfates, les azotates, les carbonates, les acétates, les picrates de ces métaux ne font pas la double décomposition avec le cyanure de mercure.

Les bromures se conduisent de même. Il y a néanmoins un très léger échange réciproque des bases et des acides.

Avec les iodures, double décomposition réglée par la production maxima des sels triples $\text{HgCy}^2 \cdot \text{MCy}^2 \cdot \text{Hgl}^2$.

Avec les sulfures, double décomposition complète. L'examen des données thermochimiques conduit à formuler la relation suivante :

Il y a double décomposition plus ou moins complète si l'acide du sel opposé au cyanure de mercure déplace l'acide cyanhydrique vis-à-vis de l'oxyde mercurique. Dans le cas contraire, il ne se produit pas, en proportion notable, d'échange réciproque des acides et des bases.

Ainsi les acides sulfhydrique et iodhydrique déplacent l'acide cyanhydrique vis-à-vis de l'oxyde de mercure, avec mise en liberté de 17^{cal},7 pour le premier et de 15^{cal},4 pour le second. Il y a, en effet, double décomposition entre leurs sels et le cyanure de mercure.

Au contraire, pour les sels qui ne font pas la double décomposition, l'acide cyanhydrique déplace leur acide générateur vis-à-vis de l'oxyde mercurique.

Cette relation ne pouvait être prévue à priori. On remarquera,

en effet, que dans le cas des iodures opposés au cyanure de mercure, c'est la chaleur dégagée par la formation des sels triples $\text{HgCy}^2\text{HgI}^2\text{MCy}^2$ qui provoque la réaction et lui permet de s'accomplir.

N° 54. — Sur les carbures diéthyléniques (II) ;
par **M. H. FOURNIER.**

Dans une précédente note (*Bull. Soc. chim.*, t. 13), j'ai montré que la déshydratation de l'isobutylallylcarbinol par le bisulfate de potassium engendrait un carbure diéthylénique : le 6-méthylheptadiène-1.3.

J'ai obtenu le même carbure en transformant l'isobutylallylcarbinol $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}$ en éther chlorhydrique $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{Cl}$, puis en soumettant celui-ci à l'action de la potasse.

Dans l'isobutylallylcarbinol refroidi à quelques degrés au-dessous de 0, on introduit, par petites portions et en agitant constamment, du perchlorure de phosphore.

Avant d'en ajouter une nouvelle quantité, il faut attendre que la portion mise précédemment ait été dissoute et on s'arrête quand il y en a un léger excès.

Le produit de la réaction est versé peu à peu dans de l'eau froide ; l'huile surnageante est décantée, lavée à l'eau et au carbonate de sodium. Il y a une légère émulsion que l'on fait disparaître par addition d'un peu d'éther ; on sèche sur le chlorure de calcium et, après avoir chassé l'éther au bain-marie, on distille à feu nu le liquide restant, par fractions de 10 à 15 grammes.

Une portion notable du liquide passe entre 145 et 155°, en même temps qu'il se dégage du gaz acide chlorhydrique.

Rectifié, ce liquide bout entre les mêmes limites de températures, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{Cl}$.
Cl 0/0.....	23.80	24.23

L'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol est un liquide incolore, bouillant avec décomposition entre 150 et 155°.

Il répond à la formule

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CHCl}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

Dans le but de lui enlever une molécule d'acide chlorhydrique, on le soumet à l'action de la potasse.

La potasse préalablement fondue et pulvérisée, versée dans l'éther chlorhydrique, détermine aussitôt une élévation notable de la température; en même temps le liquide jaunit.

On chauffe trois heures à 140° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant, après quoi le produit de la réaction est versé dans l'eau. Le liquide surnageant est lavé à l'eau, neutralisé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, séché sur le chlorure de calcium et distillé.

On recueille une fraction passant de 110 à 140° et une fraction passant de 140 à 155°.

Cette dernière, qui contient encore de l'éther chlorhydrique, est traitée de nouveau par la potasse; elle fournit à la distillation une notable quantité de liquide entre 110 et 140°. Le produit 110-140° est rectifié avec un tube Monnet, et on recueille ce qui bout entre 116 et 119°. Cette fraction, soumise à l'analyse, a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ .
C.....	87.25	87.27
H.....	13.01	12.72

Le point d'ébullition 116-118°, la densité à 22° qui est de 0,741, sont respectivement les mêmes que ceux du méthylheptadiène obtenu par déshydratation directe de l'isobutylallylcarbinol.

Action du brome. — On a préparé son tétrabromure de la façon suivante :

Le carbure, dissous dans six fois son poids de chloroforme, est refroidi à — 16°, au moyen d'un mélange de glace et de sel. Par un entonnoir à robinet, on ajoute peu à peu et en agitant constamment la quantité exactement calculée de brome dissous dans deux à trois fois son poids de chloroforme. Le produit de la réaction est abandonné pendant plusieurs heures dans le mélange réfrigérant, après quoi il est privé de chloroforme par un courant d'air sec.

Reste un liquide très légèrement jaunâtre qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ Br ⁴ .
Br....	74.31	74.41

Ce tétrabromure est un liquide épais, non solidifié à — 15°.

Carbure dérivé de l'éthylallylcarbinol. — L'éthylallylcarbinol CH³-CH²-CHOH-CH²-CH=CH², refroidi au-dessous de 0°, est additionné peu à peu de perchlorure de phosphore. On opère comme pour son homologue supérieur.

L'éther chlorhydrique obtenu est un liquide incolore, bouillant avec décomposition entre 115 et 120°.

Il répond à la formule $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CHCl-CH}^2\text{-CH}=\text{CH}^2$.

Pour lui enlever une molécule d'acide chlorhydrique, on peut employer la potasse sèche, mais il vaut mieux se servir de la potasse alcoolique concentrée et, pour éviter une isomérisation possible du carbure produit, le ballon à réaction est mis en rapport avec un réfrigérant descendant.

Dans un petit ballon, on introduit de la potasse récemment fondue et pulvérisée et la moitié de son poids d'alcool absolu. On chauffe à 100° au bain d'huile, et quand cette température est atteinte, on verse par petites portions l'éther chlorhydrique. Chaque addition de ce corps est suivie immédiatement de la distillation de quelques gouttes de liquide incolore.

Pendant l'introduction de l'éther, le bain d'huile est maintenu à 100-105°; à la fin, il est porté à 120°.

Les produits de plusieurs préparations sont réunis, lavés plusieurs fois à l'eau pour éliminer l'alcool éthylique, séchés sur le chlorure de calcium et distillés avec un tube Monnet.

Le quart du liquide passe de 65 à 80°, et le reste de 80 à 120°.

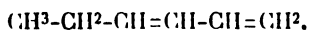
Cette dernière fraction est traitée de nouveau par la potasse alcoolique; le liquide qui distille, après lavage à l'eau, passe presque entièrement de 70 à 80°.

Le produit 65-80° est rectifié deux fois avec un tube Monnet; la plus grande partie bout entre 72 et 75°.

Cette fraction a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^{10} .
C.....	87.25	87.80
H.....	12.45	12.19

Ce carbure est vraisemblablement l'hexadiène 1.3; il a la formule de constitution



C'est un liquide incolore, bouillant à 72-74°, sous la pression atmosphérique. Sa densité à 12° est de 0,714.

Tétrabromure. — Le carbure, dissous dans six fois son poids de chloroforme, est additionné peu à peu d'une solution de brome dans le double de son poids du même dissolvant. La quantité de brome est presque égale à la quantité théorique. Pendant l'intro-

duction de ce liquide, le mélange, maintenu à -15° , est constamment agité, puis on l'abandonne durant plusieurs heures au-dessous de 0° . On chasse ensuite le chloroforme par un courant d'air sec. Le résidu constitue un liquide épais, faiblement jaunâtre, qui se solidifie partiellement. Au bout de quelques jours, on essore les cristaux, d'abord à la trompe, puis entre des doubles de papier.

Après plusieurs cristallisations dans l'éther absolu, le chloroforme et l'alcool absolu bouillant, ils fondent à $91-92^{\circ}$.

Analysés, ils donnent les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}Br^4$.
Br 0/0.....	79.80	79.60

Le liquide, séparé des cristaux, a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}Br^4$.
Br 0/0.....	79.20	79.60

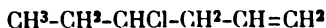
L'hexadiène 1.3 donne donc deux isomères stéréochimiques



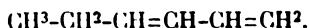
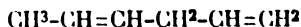
l'un qui constitue des prismes rectangulaires, fusibles à $91-92^{\circ}$, l'autre qui est liquide à -20° . Celui-ci est beaucoup plus abondant que le premier.

Le point de fusion ($91-92^{\circ}$) de ce tétrabromure montre que le carbure qui l'a donné est différent des carbures C^6H^{10} , étudiés par M. Griner (*Ann. Chim. Phys.*, t. 26, 6^e série), et de plus il permet d'établir avec quelque vraisemblance la formule de constitution du carbure.

L'éther chlorhydrique de l'éthylallylcarbinol qui en a été le point de départ a certainement la formule



et par soustraction d'une molécule d'acide chlorhydrique on ne peut arriver, toute isomérisation écartée, qu'à l'un ou l'autre des carbures suivants :



Or, le premier est l'allylpropényle dont les deux modifications bouillent respectivement à $64-66^{\circ}$ et $66-72^{\circ}$, et qui fournissent un tétrabromure fusible à $63-64^{\circ}$.

Le carbure dérivé de l'éthylallylcarbinol, bouillant à 72-74° et donnant un tétrabromure fusible à 91-92°, semble donc avoir la seconde de ces formules.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 55. — Action de la nitrosodiméthylaniline sur quelques dérivés bromés de l'acide gallique; par M. Alexandre BIÉTRIX.

Par l'action de l'acide gallique sur le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, on obtient une matière colorante bleue, employée dans l'industrie sous le nom de gallocyanine. En remplaçant dans cette préparation l'acide gallique par le gallate de méthyle, on obtient le « prune ». Enfin, depuis quelque temps, MM. Durand et Huguenin préparent une matière colorante, qu'ils appellent le bleu gallique ou indigo du tannin, en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur l'anilide de l'acide gallique ou gallanilide. Nous nous sommes proposés d'étudier l'action du composé nitrosé sur les dérivés dibromés des corps précédents.

1° Action de la nitrosodiméthylaniline sur l'acide dibromogallique. — 1 molécule d'acide dibromogallique (32 gr.) et 1 molécule de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline (18 gr.) ont été chauffées au réfrigérant ascendant avec 500 centimètres cubes d'alcool méthylique pendant vingt-quatre heures environ. Le dérivé nitrosé a disparu; il s'est d'abord produit une coloration verte qui s'est finalement transformée en un bleu très riche. La réaction terminée, on distille à siccité l'alcool méthylique et reprend le résidu par l'eau, qui dissout un colorant bleu. La matière colorante est précipitée de cette solution aqueuse par le sel marin, et finalement séparée de ce dernier corps par lavage à l'alcool absolu. Par évaporation de ce solvant, on obtient un corps de couleur bleu très foncé, qui ne semble pas cristallisable et retient toujours des traces de chlorure de sodium, malgré des traitements répétés par l'alcool fort.

Cette matière est soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool ordinaire et surtout dans l'alcool méthylique. Elle communique à ces divers solvants une teinte bleue, qui n'est pas modifiée par addition d'un acide ou d'un alcali. Cette propriété la distingue de la gallocyanine qui passe au rouge fuchsine par addition d'un acide étendu. Le benzène et ses homologues supérieurs, toluène et xylène, ne la dissolvent pas même à l'ébullition.

Nous avons fait l'analyse de cette matière, après avoir préala-

blement déterminé la proportion de chlorure de sodium qui subsiste à l'état d'impureté et dont il est très difficile de la priver complètement.

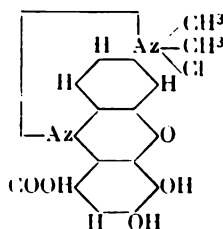
L'essai qualitatif nous a démontré la présence du brome dans la matière colorante et dans les eaux de précipitation ; la molécule de l'acide dibromogallique a donc perdu un de ses deux atomes de brome dans cette réaction. Le dosage des éléments halogènes nous a conduit au résultat suivant, en retranchant le chlore du sel marin resté à l'état d'impureté :

Chlore 0/0	8.25
Brome 0/0	18.67

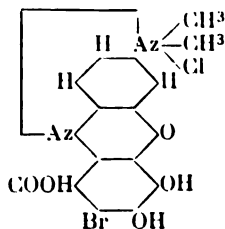
D'autre part, le dosage d'azote nous a donné les résultats suivants :

Poids de la substance	0 ^{gr} ,567
Azote en volume	29 ^{cc} ,2
Température	15°
Hauteur barométrique	763 ^{mm}
Azote en poids	0 ^{gr} ,03416
Azote 0/0	6,47

La galloeyanine étant regardée comme un oxindophénol de constitution suivante :



Si nous remplaçons dans cette formule l'hydrogène de la molécule gallique par le brome, nous obtiendrons le corps suivant :



Or, cette formule exige des proportions en chlore, brome et

azote, très voisines de celles que les dosages précédents nous ont fournies. En effet, on a le tableau suivant :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore 0/0.....	8.25	8.54
Brome 0/0.....	18.67	19.25
Azote 0/0.....	6.47	6.73

Nous avons donc obtenu un corps d'une formule analogue à celle de la galloctyanine et résultant, comme cette dernière, de la sou-
dure de 1 molécule d'acide avec 1 molécule de nitrosodiméthylaniline. Il s'est séparé de la molécule 1 molécule d'acide bromhydrique et 1 molécule d'eau.

Ajoutons que la présence du brome communique à la molécule d'acide gallique une certaine instabilité. La réaction demande à être produite au-dessous de 100°, au sein de l'alcool éthylique ou méthylique. Un essai opéré avec l'eau, utilisée comme dissolvant, nous a montré qu'au delà de 90° la molécule se brise ; il se produit un dégagement d'acide carbonique et le brome est retrouvé en totalité dans les eaux de lavage. Il ne se forme pas, dans ces conditions, de matière colorante bleue, mais un produit brun que nous n'avons pas analysé.

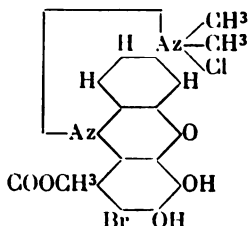
Nous avons vainement essayé d'obtenir notre indophénol par la méthode générale consistant à réduire la nitrosodiméthylaniline par la poudre de zinc, à la mélanger au phénol dissous dans l'acide acétique glacial et à oxyder le mélange par le bichromate de potassium. Nous n'avons pas obtenu la précipitation d'une matière colorante en suivant ce procédé avec l'acide dibromogallique.

2° *Action de la nitrosodiméthylaniline sur le dibromogallate de méthyle.* — En faisant bouillir au réfrigérant ascendant, pendant vingt-quatre heures, 1 molécule de dibromogallate de méthyle avec 1 molécule de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline au sein de l'alcool méthylique, nous avons obtenu finalement une solution violette prune. Le résidu de la distillation à siccité de l'alcool se dissout dans l'eau ; on précipite la matière colorante par le sel et on la purifie autant que possible par dissolution dans l'alcool absolu et évaporation de ce dernier.

On obtient ainsi une matière soluble dans l'eau, dans l'alcool éthylique et dans l'alcool méthylique. Ses solutions violettes virent au rouge par addition d'un acide.

L'analyse de cette substance nous a montré qu'elle pouvait être

- considérée comme l'éther méthylique de la précédente, répondant, par conséquent, à la formule



Nous avons trouvé, en centièmes, pour le dosage des éléments halogènes et de l'azote :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	7.89	8.26
Brome.....	18.02	18.62
Azote.....	6.22	6.52

3° Action de la nitrosodiméthylaniline sur la gallanilide dibromée. — 1 molécule de dibromogallanilide et 1 molécule de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sont dissoutes dans l'alcool méthylique et chauffées au réfrigérant ascendant dans un bain-marie pendant vingt-quatre heures. La teinte, primitivement jaune, devient violette, après avoir passé par un état intermédiaire vert, peu stable.

On distille l'alcool méthylique à siccité et on obtient un résidu de couleur violet foncé, qui est insoluble dans l'eau, ce qui le distingue des deux composés décrits précédemment. On lave à plusieurs reprises à l'eau chaude pour enlever les impuretés. La partie insoluble, de couleur vert olive, est reprise par l'alcool à 60° bouillant, qui l'abandonne par refroidissement sous forme d'une poudre violette à reflets cuivrés. Cette matière colorante est très soluble dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique, auxquels elle communique une teinte bleue violette. Le benzène et ses homologues supérieurs la dissolvent peu à froid, un peu plus à l'ébullition. Les acides étendus la colorent en rouge.

L'analyse qualitative nous a décelé la présence du brome dans cette matière ; mais le chlore est passé en totalité, avec une partie du brome de la molécule gallique, dans les eaux de lavage.

Nous avons dosé le brome et l'azote et obtenu les résultats suivants :

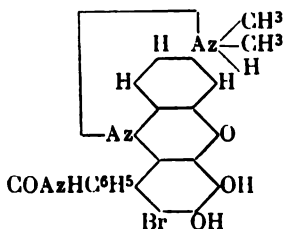
Dosage du brome.

Poids de la substance.....	0,5805
Bromure d'argent.....	0,2735
Brome 0/0.....	17.4

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,413
Azote en volum.....	32 ^{cc}
Température.....	15°
Pression barométrique.....	756 ^{mm}
Azote 0/0.....	8.91

Ces résultats nous ont conduit à admettre pour ce composé la formule de constitution suivante :



Cette formule exige, en effet :

	Trouvé.	Calculé.
Azote 0/0.....	8.91	9.1
Brome 0/0.....	17.4	17.6

En résumé, les composés que nous avons étudiés semblent réagir comme les corps correspondants non bromés vis-à-vis de la nitrosodiméthylaniline. On obtient des matières colorantes bleues ou violettes, analogues à la galloxyaniline, au prune et au bleu gallique, et résultant, comme ces dernières, de la soudure de 1 molécule de base nitrosée avec 1 molécule de phénol. Nous en avons conclu la similitude probable par analogie entre les formules de constitution de ces corps nouveaux et celle de la galloxyaniline, quoique les produits de dédoublement n'aient pas encore été étudiés.

La manière dont se comporte le brome au cours de ces réactions nous a semblé digne de remarque. D'une façon constante, un atome de brome reste dans la matière colorante ; l'autre, mis en liberté, est retrouvé dans les eaux de lavage. On obtient toujours le dérivé monobromé. Dans la matière formée aux dépens de la gallanilide dibromée, nous avons même constaté le départ simultané du chlore de la molécule nitrosée et d'un atome de brome de celle du dérivé gallique.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

**N° 56. — Contribution à l'étude des disulfures aromatiques ;
par M. P. GENVRESSE.**

La formule de constitution du disulfure de diphenylène $C^6H^4 \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C^6H^4$ ayant une très grande analogie avec celle de l'antraquinone $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C^6H^4$, nous nous sommes demandé si le disulfure de diphenylène ne pourrait pas nous conduire à une matière colorante ayant de grands points de ressemblance avec l'alizarine ou bien la purpurine ; il suffirait, en effet, pour arriver à ce résultat, de substituer deux ou trois oxyhydriles à deux ou trois atomes d'hydrogène dans l'un des radicaux C^6H^4 , deux au moins devant être en position ortho.

Tel a été le point de départ de ce travail.



Ce corps a été obtenu pour la première fois par M. Stenhouse (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 149, p. 247). Ce savant soumettait à la distillation sèche le phénylsulfite de sodium ; il l'appela sulfure de phénylène et lui donna la formule de constitution C^6H^4S .

M. Græbe (*Berichte*, t. 7, p. 50) retrouva ce composé en étudiant l'action du sulfure de phosphore sur le phénol ; il lui a donné le nom sous lequel on le désigne actuellement et la formule de constitution que tout le monde admet aujourd'hui.

MM. Friedel et Crafts en ont indiqué deux autres modes de préparation qui fournissent de meilleurs rendements. Ils ont d'abord (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 4, p. 530) fait réagir le chlorure de soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium ; ils ont ensuite chauffé ensemble du benzène et du soufre toujours en présence du chlorure d'aluminium (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 44, p. 437).

MM. Friedel et Crafts ont fait la combustion et l'étude cristallographique complète du corps obtenu par ce dernier procédé. J'ai préparé le disulfure de diphenylène en me servant de la première méthode de ces deux savants. Je crois devoir entrer dans quelques détails ; voici comment j'ai conduit la dernière opération : j'ai introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 750 grammes de benzène et 50 grammes de chlorure d'aluminium ; lorsque le benzène chauffé au bain-marie entrait en ébullition, on y faisait

tomber du chlorure de soufre goutte à goutte par un entonnoir à brome ; il faut aller lentement au commencement de l'opération, sinon elle s'emballerait. Lorsque le chlorure de soufre arrivait toujours, de l'acide chlorhydrique ne s'est plus dégagé, j'ai ajouté de nouveau dans le ballon 20 grammes de chlorure d'aluminium ; la réaction a recommencé ; au bout de quelque temps, une nouvelle introduction de 10 grammes du même corps ne donnant plus de dégagement d'acide chlorhydrique, j'ai arrêté l'opération. J'avais employé 594 grammes de chlorure de soufre et obtenu 290 grammes d'acide chlorhydrique ; l'opération avait duré six heures.

Le ballon refroidi contenait un liquide noir au-dessus d'un corps solide ; j'ai versé le liquide dans de l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium ; il y a eu peu ou pas de dissolution ; la couche surnageante a été séparée, filtrée, séchée sur du chlorure de calcium et distillée au bain-marie ; on a ainsi recueilli 250 grammes de benzène. Ce qui n'a point passé à la distillation a été traité par l'acide acétique cristallisable bouillant ; par refroidissement, on obtient des cristaux que l'on exprime entre des doubles de papier buvard sous la presse ; on les a redissous dans l'acide acétique cristallisable et fait cristalliser de nouveau. La partie solide qui restait dans le ballon a d'abord été traitée par l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium restant, et ensuite par l'acide acétique cristallisable et bouillant comme précédemment.

J'ai ainsi obtenu en tout 250 grammes de disulfure de diphénylène fondant à 151° ; en résumé, dans cette opération, le rendement a été de 50 0/0 du benzène employé.

Comme MM. Friedel et Crafts n'avaient pas comburé le produit obtenu de cette manière, j'ai cru devoir le faire.

Matière.....	0,193
CO ²	0,479
H ² O.....	0,0720

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ⁸ S ² .
H.....	4.1	3.7
C.....	67.16	66.66

Triphénol disulfuré ou disulfure de trioxyphénylène C⁶H(OH)³S².

Préparation. — J'ai traité le disulfure de diphénylène, obtenu comme je viens de le dire, par l'acide sulfurique à 60 0/0 d'anhydride dans un matras de Wurtz au bain-marie pendant un jour.

Je mettais en présence 7 parties d'acide pour 1 de disulfure. Pour élever la température d'ébullition de l'eau du bain-marie, j'ajoutais un peu de chlorure de calcium. La réaction commençait déjà à froid, surtout si le produit initial n'était pas très pur. Le matras ouvert à la lampe laissait dégager une grande quantité d'anhydride sulfureux. Son contenu était ensuite versé dans de l'eau distillée, où tout se dissolvait ou à peu près en un liquide rouge vineux dont la coloration est due à la formation d'une matière colorante, et c'est cette matière colorante qu'on essaie ensuite d'isoler.

Pour y arriver, on traite le liquide filtré par le carbonate de baryum; il faut ici faire bien attention et ne pas en ajouter trop, sinon on n'obtiendrait aucun résultat, parce que la matière colorante se combine au carbonate de baryum pour donner un composé à peu près insoluble. Pour être sûr de ne point dépasser la saturation de l'acide sulfurique, je traitais un volume donné du liquide par un excès de carbonate de baryum et je recueillais l'acide carbonique dégagé dans la réaction et, du volume du gaz obtenu, je calculais l'acide sulfurique libre dans la liqueur et partant la quantité de carbonate de baryum qu'il fallait employer. Lorsque l'anhydride carbonique ne se dégageait pour ainsi dire plus, je filtrais et évaporais au bain-marie jusqu'à siccité et je séchais sur une plaque poreuse le solide qui s'était déposé; il ne faut pas aller trop loin dans l'évaporation au bain-marie, parce que s'il reste de l'acide sulfurique libre, la matière devient insoluble, si on continue jusqu'à siccité complète.

La substance, desséchée sur la plaque poreuse, était ensuite chauffée à l'étuve à 170°; elle se boursoufflait, devenait dure, cassante; je la reprenais par l'eau, filtrais, évaporais au bain-marie et desséchais de nouveau à l'étuve à 170°; c'est ensuite seulement que j'en ai fait plusieurs analyses complètes et pris le poids moléculaire; chaque analyse a toujours été faite sur des produits provenant de préparations différentes; il en a été de même pour les échantillons qui ont servi à déterminer le poids moléculaire. Pour 10 grammes de diphénylène employés, j'obtiens à peu près 8 grammes de matière colorante.

Combustions.

I. Matière.....	0,197 ^{gr}
H ² O.....	0,034
CO ²	0,277

II. Matière.....	0,192
H ² O.....	0,032
CO ²	0,269
III. Matière.....	0,1545
H ² O.....	0,032
CO ²	0,218

Dosage du soufre.

I. Matière.....	0 ^{gr} ,161
SO ⁴ Ba.....	0,400
II. Matière.....	0,191
SO ⁴ Ba.....	0,170

ou en centièmes :

	Trouvé.			Calculé. pour C ⁶ H ⁴ S ² O ³ .
	I.	II.	III.	
H.....	1.91	1.84	2.3	2.13
C.....	38.35	38.00	38.5	38.29
S.....	33.94	33.78	"	34.04

J'ai pris le poids moléculaire de la substance précédente dans l'eau à l'aide de l'appareil de M. Raoult.

I. Poids de la matière.....	2,875 ^{gr}	
Poids du dissolvant.....	105,25	
Abaissement de température.....	0°,3	
II. Poids de la matière.....	3,005 ^{gr}	
Poids du dissolvant.....	273	
Abaissement de température.....	3°,25	
	I.	II.
Calculé.....	173	178

En admettant la formule à laquelle conduisent les analyses précédentes, on devrait trouver 188. Nous adopterons donc pour ce corps la formule C⁶H⁴S²O³, et, par l'ensemble de ses propriétés, nous verrons que nous pouvons le considérer comme un tri-phénol.

Propriétés physiques. — Ce corps, desséché longtemps dans l'étuve à 170° jusqu'à ce que son poids reste constant, se présente sous la forme d'une matière dure, noire, avec reflets mordorés ; elle ne fond pas ; elle se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant des produits où l'on sent nettement l'odeur de corps

sulfurés. Elle est insoluble dans l'acide acétique cristallisable et dans le benzène ; par contre, elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool ; la dissolution est rouge vineux, on dirait du vin de Bordeaux. Elle est excessivement avide d'eau ; elle l'est beaucoup moins lorsqu'elle a été portée pendant longtemps à 170° ; elle ne dissout alors que très lentement et même, en restant plus longtemps encore à cette température, elle deviendrait insoluble.

Propriétés colorantes. — J'ai déjà dit que l'on se trouvait en présence d'une matière colorante ; elle teint directement la soie, la laine et le coton ; en solution étendue, elle colore la soie en rouge brique, la laine en une teinte un peu plus foncée et le coton en rose violacé ; elle teint également sur mordant, mais les nuances ne sont plus très belles ; elles résistent à la lumière, à l'eau de savon ; à l'eau de savon bouillante, la nuance change, pour le coton surtout ; avec la soie artificielle de M. Chardonnnet, on obtient des nuances variables comme toujours avec la richesse du bain ; si la solution est étendue, la nuance est gorge de pigeon tirant sur le rose, et la nuance sera de plus en plus rose à mesure que le bain sera de plus en plus riche.

Propriétés chimiques. — Ce corps se combine à toutes les bases et à tous les sels pour donner des composés très peu solubles. J'ai surtout fait, sous ce rapport, l'étude de sa combinaison avec l'eau de baryte.

Action de la matière colorante sur l'eau de baryte. — Je dissous la matière dans l'eau distillée et j'y ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte ; à un moment donné, la coloration change nettement et de rouge devient d'un brun sale, en même temps qu'il se précipite un corps insoluble ; je continue à ajouter un excès de baryte.

Le tout est jeté sur un filtre : la liqueur qui passe est d'abord incolore ; abandonnée à elle-même, elle deviendrait d'abord rose et ensuite peu à peu rouge. Soumise à l'action de l'anhydride carbonique pour enlever l'excès de baryte, filtrée et évaporée au bain-marie, elle donne des cristaux très peu solubles dans l'eau et dans lesquels j'ai dosé la baryte. J'insisterai sur le fait que la dissolution était neutre au tournesol, après le passage de l'anhydride carbonique.

I. Matière.....	0,219 ^{gr}
SO ⁴ Ba.....	0,195
II. Matière.....	0,230
SO ⁴ Ba.....	0,205

ou en centièmes :

	Trouvé.	
	I.	II.
Ba	52.2	52.4

En admettant la formule $C^6H^3S^2O^3Ba^{3/2}$, on devrait trouver 52,6 ; nous voyons déjà que trois atomes d'hydrogène de la molécule $C^6H^4O^3S^2$ peuvent être remplacés par trois atomes de métal monovalent et qu'il n'est pas probable que nous ayons eu affaire à la combinaison $C^6H^3S^2O^3Ba^{1/2} + BaO$, puisque, comme je l'ai déjà dit, la dissolution était neutre au tournesol. J'ai également analysé le précipité insoluble. Voici les résultats auxquels je suis arrivé. Si l'on cesse de verser de l'eau de baryte au moment où le changement de coloration se fait et que l'on dose la baryte contenue dans le précipité, on trouve qu'un seul des hydrogènes de la molécule a été remplacé par le métal.

Matière.....	0,137 ^{gr}
SO ⁴ Ba.....	0,066

ou en centièmes :

	Trouvé.
Ba	28.3

En admettant la formule $C^6H^3S^2O^3Ba^{1/2}$, on devrait obtenir 26,8.

L'écart est donc trop peu considérable pour qu'on n'admette pas que lorsque le changement de coloration a lieu, un seul des atomes d'hydrogène ait été remplacé par le baryum, et la formule serait alors $C^6H^3O^3Ba^{1/2}$.

Si le précipité a été obtenu avec un excès de baryte, s'il a été bien lavé, les résultats changent et l'on trouve davantage de baryte.

Matière.....	0,308 ^{gr}
SO ⁴ Ba....	0,245

ou en centièmes :

	Trouvé.
Ba	44.87

Nous avons déjà vu que, pour que trois hydrogènes soient remplacés par du baryum, on devrait trouver 52,6 et, pour deux hydrogènes seulement, le pourcentage serait de 42,24.

Il n'est pas étonnant que nous ne trouvions pas ici des résultats bien nets. Le précipité était gélatineux et partant bien difficile à laver ; il n'en est pas de même des résultats précédents et nous

pouvons déjà conclure que trois des atomes d'hydrogène de la molécule sont remplaçables par trois atomes d'un métal monovalent et penser que nous avons affaire à un triphénol.

Action des carbonates. — Si l'on introduit dans la solution aqueuse de la matière colorante un carbonate quelconque, par exemple du carbonate de sodium en dissolution, il n'y a point de dégagement d'acide carbonique; j'ai répété plusieurs fois la même opération et je n'ai jamais constaté le moindre dégagement de gaz. La matière colorante se combine au carbonate pour donner un composé insoluble, et le liquide surnageant est à peu près incolore; il en est de même avec le carbonate de baryum.

Nous ne sommes donc pas en présence d'un acide et le caractère phénolique de la substance continue à se manifester.

Action des autres sels métalliques. — Les autres sels métalliques, solubles ou insolubles, donnent également des combinaisons insolubles avec la matière colorante.

Pour lever toute espèce de doute au sujet de ce caractère triphénolique, il était indispensable d'essayer d'en obtenir soit le dérivé triméthylé ou triéthylé, soit le dérivé triacétylé ou tribenzoylé.

Action de l'iodure d'éthyle. — J'ai fait réagir sur la substance, en présence d'une dissolution de potasse, de l'iodure d'éthyle, en tube scellé, à 150°, pendant un jour. J'ai obtenu une matière insoluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool; quels que soient les lavages que je lui aie fait subir, à l'eau et à l'alcool, je n'ai pu lui enlever complètement son potassium.

Dosage du potassium.

Matière.....	0,1145 ^{gr}
SO ⁴ K ²	0,026

ou en centièmes :

	Trouvé.
K	10.12

En admettant la formule C⁶HS³.OK.(O-C²H⁵)³, j'aurais dû obtenir en potassium 13,7, et davantage si je n'admettais pas l'éthylation des deux autres hydrogènes phénoliques. Nous devons donc ici nous trouver en présence d'un hydrogène plus acide que les deux autres.

Action du chlorure de benzoyle. — J'ai également étudié l'action du chlorure de benzoyle sur cette substance; la matière colorante était placée dans un ballon avec un excès de chlorure de benzoyle

et chauffée au réfrigérant ascendant ; il y a eu dégagement d'acide chlorhydrique ; lorsqu'il a cessé, j'ai essayé d'éliminer l'excès de réactif par la distillation dans le vide au bain-marie ; mais il est resté malgré tout de l'acide benzoïque dans le ballon, et il devait en rester par suite de la réaction.

Le contenu a été traité par l'eau et s'est dissous tout entier ; j'ai reconnu que la matière première avait été attaquée par l'aspect de la dissolution. Mais je n'ai pu pousser plus loin cette étude, parce que je ne suis pas arrivé à éliminer complètement l'acide benzoïque sans rendre insoluble la matière colorante modifiée.

Action du chlorure d'acétyle. — Je n'ai pas non plus été heureux avec le chlorure d'acétyle ; la matière est énergiquement attaquée par le chlorure d'acétyle, avec dégagement d'acide chlorhydrique ; le tout a été chauffé au réfrigérant ascendant jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux ; le contenu du ballon, traité par l'eau, s'est complètement dissous ; la solution a perdu l'aspect primitif de la matière première ; évaporée au bain-marie, elle a donné une substance visqueuse qui a gardé ce caractère, même chauffée à 170° ; je n'ai pas cru devoir en faire l'analyse.

Action de l'anhydride acétique. — Je suis, au contraire, arrivé à des résultats avec l'anhydride acétique ; j'ai opéré de deux manières :

1° La substance a été chauffée avec de l'anhydride acétique en excès, au réfrigérant ascendant, pendant deux jours ; le contenu du ballon, traité par l'eau, s'est incomplètement dissous ; on a jeté le tout sur un filtre et lavé à l'eau.

La partie non dissoute, séchée à l'étuve à 170° , a donné à l'analyse :

Matière.....	0,231 ^{gr}
CO ₂	0,3343
H ₂ O.....	0,0624

ou en centièmes :

	Trouvé.
H.....	3.00
C.....	43.8

En admettant que j'aie été en présence d'un dérivé diacétylé du composé $C^6HS^2(OH)^3$, j'aurais trouvé 2,94 0/0 pour l'hydrogène et 44,1 0/0 pour le carbone.

Le produit ainsi obtenu a été ensuite saponifié par la baryte ; c'est-à-dire que je l'ai traité par une dissolution de baryte en excès, de manière à obtenir de l'acétate de baryum et la combinaison

barytique du produit primitif; si cette dernière avait été complètement insoluble, j'aurais eu, par filtration, une solution d'acétate de baryum qui, débarrassée, par un courant d'anhydride carbonique, de son excès de baryte, m'aurait donné une solution pure d'acétate de baryum, dont la teneur en baryum eût permis de savoir si l'on avait bien affaire au dérivé diacétylé.

Matière.....	0,215 ^{gr}
SO ⁴ Ba.....	0,219
Ba.....	0,129

En admettant comme insoluble la combinaison barytique du composé primitif, je n'aurais dû obtenir que 0^{gr},109 de baryum; mais comme il n'en est pas ainsi, je devais obtenir, et j'ai obtenu en effet, davantage de baryum.

2° J'ai fait également réagir en tubes scellés la matière primitive sur l'anhydride acétique, à la température de 150°, pendant un jour; j'ai obtenu une substance complètement insoluble dans l'eau et qui est le dérivé triacétylé.

Combustion.

Matière.....	0,185 ^{gr}
CO ²	0,309
H ² O.....	0,069

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ S ² HO ² (C ² H ³ O) ² .
C.....	45.5	45.85
H.....	3.4	3.1

Ce composé a été ensuite saponifié comme précédemment.

Matière.....	0,215 ^{gr}
SO ⁴ Ba.....	0,256
Ba.....	0,155

En admettant le dérivé triacétylé complètement pur, et que dans la solution obtenue je n'aie eu que de l'acétate de baryum, j'aurais dû trouver seulement en baryum 0^{gr},1304; mais, pour les raisons que j'ai déjà données au sujet du dérivé précédent, je devais trouver, et j'ai trouvé en réalité, davantage de baryum.

En préparant le composé précédent, il ne faut pas chauffer trop fort, sinon on obtiendrait un mélange : du composé cherché, de carbone et de soufre; c'est ce qui m'est arrivé en élevant la température jusqu'à 180°; une combustion du corps ainsi obtenu m'a

donné comme carbone 56 0/0, au lieu de 45,85; j'ai vu qu'il y avait également du soufre mis en liberté par le traitement de la substance au sulfure de carbone; enfin, tout n'était pas décomposé puisque, par saponification, j'ai obtenu de l'acétate de baryum et de la matière primitive.

Je pense pouvoir conclure de tout ce qui précède que j'ai eu affaire à un triphénol, et je lui donnerai le nom de disulfure de trioxyphénylène. Avant d'essayer d'en établir la constitution, je vais parler de ses combinaisons avec les amines aromatiques.

Combinaison du disulfure de trioxyphénylène avec l'orthotoluidine
 $2\text{C}^6\text{HS}^2(\text{OH})^3 + \text{C}^1\text{H}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-Az}^3\text{H}^3.$

J'avais entrepris cette partie de mon travail afin d'obtenir des dérivés diazoïques. Par les méthodes que j'ai employées, je suis arrivé à reconnaître que le disulfure de trioxyphénylène se combine avec les amines, une molécule d'amine pour deux de substance colorante. Comme j'avais en vue de préparer un dérivé azoïque, j'ai fait réagir le nitrite de potassium sur l'azotate d'orthotoluidine en solution étendue, molécule à molécule, et j'ai ajouté au mélange ainsi obtenu le disulfure, également en solution étendue. Le tout ayant été abandonné à lui-même pendant un jour n'a rien laissé déposer.

J'ai seulement constaté un dégagement gazeux; le liquide placé sur le bain-marie a donné un corps peu soluble qui, lavé à plusieurs reprises, a été analysé.

Combustion.

Matière.....	0,210 ^{gr}
CO ²	0,358
H ² O.....	0,0690

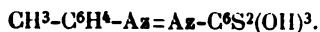
Dosage de l'azote.

Matière.....	0,269 ^{gr}
Az à la temp. de 15° et sous la press. de 735 ^{mm} .	8 ^{cc} , 4

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $2\text{C}^6\text{HS}^2(\text{OH})^3 + \text{C}^6\text{H}^4\text{-Az}^3\text{H}^3.$
C.....	46.5	46.95
H.....	3.6	3.5
Az.....	3.4	2.9

Si, dans l'opération précédente, j'avais obtenu le dérivé



j'aurais dû trouver :

C.....	50.9
H.....	2.9
Az.....	9.1

La substance précédente laisse en brûlant quelques cendres, 1 0/0 environ; elle est un peu soluble dans l'eau; la dissolution est rose; elle paraît avoir un pouvoir colorant plus considérable que la matière primitive; les nuances sont les mêmes; celle du coton sans mordant est avivée par l'eau de savon bouillante et devient plus rose; elle ne fond pas et se décompose sous l'influence de la chaleur, en donnant des produits hydrogénés ayant l'odeur des corps sulfurés.

Combinaison du disulfure de trioxyphénylène avec la métanitraniline $2C^6S^2H(OH)^3 + Az^1O^2-C^6H^4-Az^3H^2$.

Comme le composé précédent laissait des cendres, je me suis adressé à la nitrométaniline; je l'ai dissoute dans l'acide chlorhydrique et traitée par un courant d'anhydride azoteux, obtenu en faisant réagir l'acide azotique, de densité égale à 1,32 sur l'anhydride arsénieux.

Le chlorure de nitrométadiazobenzol n'étant pas très soluble, j'ai filtré et traité la solution par ma matière colorante, également en dissolution; pendant la nuit, il s'est formé à la surface du liquide une substance noirâtre, peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool; la solution aqueuse est rose, celle dans l'alcool est rouge vineux; comme la précédente, elle se décompose sous l'influence de la chaleur et elle a les mêmes propriétés colorantes.

Combustion.

Matière.....	0,188 ^{gr}
CO ²	0,277
H ² O.....	0,053

Dosage d'azote.

Matière.....	0,293 ^{gr}
Az à 10° sous la pression de 741 ^{mm}	11 ^{cc}

Dosage du soufre.

Matière.....	0,206 ^{gr}
SO ⁴ Ba.....	0,370

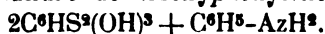
ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $2C^6H^3(OH)^2 + AzO^2 - C^6H^4 - AzH^2$.
H	3.1	3.85
C.....	40.9	41.5
Az.....	5.5	5.4
S.....	24.6	24.4

J'ai fait de la même substance deux autres dosages d'azote ; ils m'ont fourni des résultats identiques, l'un 5,3 0/0, l'autre 5,7. Ce résultat qui est, du reste, conforme à la réaction du nitrate d'orthotoluidine conduisait à admettre que le chlorure de diazonitrobenzol en position méta n'avait pas réagi sur ma matière colorante, mais simplement la partie de chlorure de métanitriline qui n'avait pas été diazotée. Pour m'en assurer, j'ai fait réagir le disulfure sur le chlorure de métanitriline et j'ai obtenu le même résultat ; il restait à voir si le corps ainsi préparé ne contenait pas de chlore.

L'essai avec la chaux m'ayant laissé quelques doutes, j'ai opéré comme si je faisais un dosage et je n'ai point, en suivant la marche ordinaire, obtenu de chlorure d'argent.

Action du disulfure de trioxyphénylène sur l'aniline



J'ai opéré avec l'aniline absolument de la même manière qu'avec la métanitriline et je suis arrivé au même résultat.

Dosage de l'azote.

Matière	0,6595 ^{gr}
Az à 18° sous la pression de 740 ^{mm}	22 ^{cc}

ou en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $2C^6H(OH)^2S^2 + C^6H^5 - AzH^2$.
Az	3.7	3.9

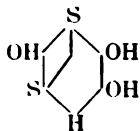
Ce corps possède les mêmes propriétés que les deux autres obtenus précédemment.

Considérations théoriques. — Quelle est la formule de constitution que nous devons donner au disulfure de trioxyphénylène ? Étant données ses propriétés colorantes, nous devons admettre dans l'état actuel de la science que deux oxhydriles se trouvent en position ortho. Quelle est la place de l'autre ? Avant de se prononcer, il faudrait être certain de la formule de constitution du disulfure de diphénylène. Les deux atomes de soufre sont-ils en

position ortho ? Cela est douteux ; en effet, si l'on fait réagir le chlore sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, pour obtenir le dérivé dichloré, on a surtout du paradichlorobenzène ; c'est ce que j'ai trouvé il y a quinze mois, au laboratoire de M. Friedel ; je n'avais pas encore eu l'occasion de publier ce résultat ; de même, en faisant réagir le brome sur l'éthylbenzène, en présence du chlorure d'aluminium, on obtient à la fois les deux dérivés méta et para, peu ou pas d'ortho ; il en est de même quand on prépare par la méthode au chlorure d'aluminium le diéthylbenzène ; je pourrais multiplier les exemples.

Si l'on pouvait admettre que les deux atomes de soufre fussent en position méta, cela expliquerait peut-être un certain nombre de réactions de la matière colorante.

J'ai essayé de faire réagir le chlorure de soufre sur le mésitylène en présence du chlorure d'aluminium ; la réaction a été vive et il y a eu dégagement d'acide chlorhydrique : j'ai obtenu une matière visqueuse, soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable, laissant déposer par refroidissement une matière visqueuse ; distillée dans le vide, elle se décompose à 270° en donnant quelques cristaux qui ne sont pas du soufre entraîné et qui, à la longue, redeviennent visqueux. Il semblerait donc qu'il se fût formé du disulfure de diphénylène triméthylé, qui ne cristalliserait que difficilement et qui ne serait pas distillable ; dans ces conditions, les deux atomes de soufre ne pourraient être qu'en position méta, et alors nous pourrions écrire ainsi la formule de constitution de notre corps :

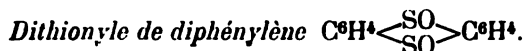


L'oxydyle placé entre les deux soufres donnerait leur insolubilité aux composés métalliques et expliquerait peut-être jusqu'à un certain point les réactions que nous venons de passer en revue. Il est bien entendu que je ne donne que sous toutes réserves cette formule de constitution. Je continue l'étude de ce corps.

Action de l'acide sulfurique à 60 0/0 d'anhydride sur la disulfone de diphénylène.

J'ai traité de la même manière la disulfone de diphénylène ; il n'y a pas eu formation d'anhydride sulfureux, et la matière n'a

pas pour ainsi dire subi d'attaque ; il y a eu, mais en très petite quantité, production d'un acide sulfoné.



On obtient ce corps en soumettant le disulfure de diphénylène à l'action de l'acide nitrique fumant ; le tout est chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution complète de la matière cristalline et versé ensuite dans une grande quantité d'eau froide ; il se précipite une substance blanche qui, lavée à plusieurs reprises à l'eau et séchée, a été analysée ; elle ne contient pas d'azote ; pour être complètement sûr qu'il en était ainsi, les essais préliminaires d'après les méthodes recommandées m'ayant laissé quelques doutes, j'ai opéré comme si j'avais dû faire un dosage d'azote par la méthode de Dumas, et je n'ai obtenu que des traces d'azote, en admettant que ce ne fut pas de l'air resté adhérent au tube ou à l'oxyde de cuivre, et l'analyse a montré que j'avais affaire au dithionyle de diphénylène.

Combustion.

I. Matière.....	0,166 ^{gr}
H ² O.....	0,052
CO ²	0,346
II. Matière... ..	0,159
H ² O.....	0,051
CO ²	0,331

ou en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹² H ⁸ S ² O ² .
	I.	II.	
H.....	3.5	3.6	3.2
C.....	55.8	56.8	58.2

Quoique je trouve 1 0/0 de carbone en trop peu, je n'en conclus pas moins à la formation du dithionyle de diphénylène, étant donné qu'il avait pu se former une petite quantité de dérivé nitré.

Ce corps se présente sous la forme d'aiguilles légères, il fond à 237° ; il est soluble dans le benzène, dans l'acide acétique cristallisable et dans l'acide azotique concentré ; chauffé dans un petit tube, il distille presque sans décomposition. Traité par l'acide acétique cristallisable et la poudre de zinc, il a redonné la substance primitive, c'est-à-dire le disulfure de diphénylène ; j'ai reconnu ce dernier corps : 1° à son aspect ; 2° à son point de fusion de 151° qui est celui du disulfure de diphénylène ; 3° à la coloration violette

qu'il donne avec l'acide sulfurique; dans cette opération, je n'ai pas constaté de différence avec le disulfure de diphénylène et le produit obtenu.

Le disulfure de diphénylène donne une coloration rougeâtre avec l'acide sulfurique; traité par l'acide sulfurique fumant à 80 0/0 d'anhydride de la même manière que j'ai opéré avec le disulfure de diphénylène, je n'ai point constaté de dégagement d'anhydride sulfureux; le contenu du matras précipité par l'eau ne s'est point tout entier dissous; le liquide filtré, traité par du carbonate de baryum et filtré de nouveau a laissé une petite quantité d'un sel sulfoné de baryum.



J'ai mis dans un ballon 260 grammes de nitrobenzène, 20 grammes de chlorure d'aluminium et j'ai ajouté peu à peu 145 grammes de chlorure de soufre à l'aide d'un entonnoir à brome; j'ai chauffé à feu nu et j'ai obtenu 75 grammes d'acide chlorhydrique; c'était à peu près la quantité théorique d'acide chlorhydrique que j'aurais dû recueillir en admettant que tout le chlore du chlorure de soufre se fut transformé en acide chlorhydrique; j'avais mis toutefois un peu plus de chlorure de soufre. Je savais en effet que dans la préparation par cette méthode du disulfure de diphénylène, un peu de chlorure de soufre était entraîné par l'acide chlorhydrique qui se dégageait.

Par refroidissement, le contenu du ballon est devenu presque tout entier solide; le fond était constitué surtout par du charbon; il y avait quand même un peu de nitrobenzène non attaqué, reconnaissable à son odeur; il restait également du chlorure de soufre; en effet, une partie du contenu du ballon, traité par le benzène, a donné par évaporation spontanée des cristaux octaédriques de soufre, brûlant avec une flamme bleue avec un dégagement parfaitement reconnaissable d'anhydride sulfureux.

La matière solide ainsi obtenue a été traitée par l'alcool bouillant; on a ensuite filtré et on a obtenu par refroidissement de magnifiques cristaux ressemblant à du permanganate de potasse, un peu plus violacés cependant. Ces cristaux sont constitués par du disulfure de diphénylène dinitré.

Combustion.

Matière.....	0,340 ^{gr}
H ² O.....	0,0525
CO ²	0,5995

Dosage d'azote.

Matière.....	0,130 ^{gr}
Az à 13° et sous la pression de 744 ^{mm} ...	10°

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour (SC ⁶ H ⁵ AsO ³) ₂ .
Matière.....	1.7	1.95
C.....	48.1	47.7
Az.....	8.8	9.1

Ce corps est très peu soluble dans l'eau ; il la colore cependant en un très beau violet ; il est plus soluble dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique cristallisable bouillants, un peu plus cependant dans ce dernier liquide que dans les deux autres dissolvants. Il fond à 112°. Chauffé dans l'étuve vers 150°, il se décompose en ne laissant pour ainsi dire comme résidu que du charbon.

Il ne teint pas le coton non mordancé ; il teint la soie en un beau violet ; mais en présence de la lumière, la soie ainsi traitée reprend peu à peu sa couleur primitive ; il n'a aucune action sur celle de M. de Chardonnnet ; son pouvoir colorant des liquides dans lesquels il est soluble est intense. Je n'ai pu songer à le traiter par l'acide sulfurique en suivant la marche que j'avais employée pour le disulfure de diphénylène ; je n'ai pu non plus songer à le réduire par l'hydrogène naissant ; je n'en avais pas assez.

J'ai recommencé l'opération dans d'autres conditions, c'est-à-dire qu'au lieu de chauffer à feu nu, j'ai opéré au bain-marie ; la quantité d'acide chlorhydrique qui s'est dégagée n'était plus que la moitié de la quantité théorique, et j'ai obtenu un produit visqueux dont je n'ai pu rien tirer.

Disulfure de diphénylène diméthylé CH³·C⁶H³< $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ >C⁶H³·CH³.

J'ai préparé ce corps en suivant exactement la méthode qui m'a donné le disulfure de diphénylène dinitré ; l'acide chlorhydrique s'est dégagé en quantité à peu près théorique ; le contenu du ballon versé dans l'eau n'a pas donné de produit solide ; une couche huileuse s'est déposée au fond du vase où s'effectuait l'opération ; je l'ai séparée, filtrée, desséchée sur le chlorure de calcium et distillée dans le vide ; il a d'abord passé beaucoup de toluène, et ensuite le thermomètre a monté brusquement et tout le reste a distillé, pour

ainsi dire de 248 à 250°; le vide était de 15 millimètres. Le produit qui distillait entre ces limites étroites de température a repassé presque tout entier entre ces mêmes limites dans les mêmes conditions.

Combustion.

Matière.....	gr
H ² O.....	0,428
CO ²	0,198
	1,087

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³ -C ⁶ H ⁴ -S) ₂ .
H.....	5.1	4.8
C.....	69.1	68.8

Ce corps est visqueux à la température ordinaire ; il prend franchement l'état liquide sous l'influence de la chaleur ; il bout comme je l'ai déjà dit de 248 à 250° sous la pression de 15 millimètres ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène, le toluène, l'acide acétique cristallisable qui le laissent déposer sous sa forme visqueuse.

Il se dissout également dans l'acide sulfurique ordinaire en donnant la coloration bleu violacé qui se produit avec le disulfure de diphénylène ; l'eau le reprécipite sous sa forme primitive si l'opération se fait immédiatement, mais si l'on attend quelques jours, et surtout si l'on a chauffé au bain-marie, le produit sera solide et insoluble dans les alcalis.

J'ai voulu traiter le disulfure de diphénylène diméthylé de la même manière que j'avais opéré avec son homologue inférieur ; il y a eu effervescence avec un dégagement abondant d'anhydride sulfureux ; la matière a débordé le matras et il n'est plus guère resté que du charbon.

Disulfone de diphénylène diméthylé $\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_3\text{<SO}_2\text{>C}^6\text{H}_3\text{-CH}_3$.

Le disulfure de diphénylène diméthylé dissous dans l'acide acétique cristallisable bouillant et traité par l'acide chromique en dissolution acétique s'oxyde énergiquement ; il y a même dégagement de lumière si l'on n'opère pas avec précaution ; lorsque l'on a chauffé pendant trois heures, on verse le tout dans l'eau ; il se précipite une matière blanche qu'on lave à plusieurs reprises afin de la dé-

barrasser de l'acétate de sesquioxyde de chrome entraîné ; c'est la disulfone de diphénylène diméthyle.

Combustion.

Matière.....	0,230
H ² O.....	0,063
CO ²	0,462

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³ -C ⁶ H ⁴ -SO ²) ⁿ .
H	3.5	3.2
C.....	54.7	54.9

Cette disulfone fond à 184°; elle est soluble dans l'acide acétique cristallisable, soluble également dans l'acide sulfurique qui la dissout sans la colorer.

Je l'ai traitée par l'acide sulfurique à 60 0/0 d'anhydride dans les mêmes conditions que celle du diphénylène; les résultats ont été absolument les mêmes.

J'ai obtenu des dérivés nitrés du disulfure de diphénylène et du disulfure de diphénylène diméthylé; ils feront l'objet d'un prochain mémoire. M. Zorn, chef des travaux pratiques à la Faculté des sciences de Besançon, s'occupe du disulfure de diphénylène diéthylé.

N° 57. — Sur les altérations spontanées du lait et sur celles que la cuisson lui fait subir ; par M. A. BÉCHAMP.

III. — Les altérations du lait par la chaleur.

Il a été possible de démontrer que les altérations naturelles du lait hors de la mamelle sont spontanées, c'est-à-dire que les germes de l'air n'y sont pour rien, sans connaître exactement ni sa véritable nature ni sa composition chimique. Mais, pour démontrer que la chaleur l'altère et l'altère nécessairement, il était indispensable de connaître, avec une précision suffisante, et sa constitution anatomique et sa composition chimique.

Pour s'expliquer comment il se fait qu'on admet obstinément que le lait serait nécessairement, naturellement inaltérable sans les germes de l'air, il faut se rappeler la définition qui en a été donnée et la composition purement chimique qui lui a été attribuée. La définition, la voici :

« *Le lait est une solution de sels minéraux, de sucre de lait et*

de caséine, tenant en suspension du beurre divisé : une véritable émulsion. »

Et la composition, conforme à cette définition, du lait de vache, type de la composition de toutes les espèces de lait, dit-on, moyenne d'un grand nombre d'analyses, est à peu près la suivante :

Beurre.....	43,0
Caséine.....	54,0
Sucre de lait.....	40,4
Sels minéraux.....	5,5
Eau.....	857,1
	1000,0

Enfin, pour bien marquer son opinion touchant la matière albuminoïde du lait, M. Duclaux assurait que « la meilleure définition à donner de la caséine est celle-ci : *la caséine est la matière albuminoïde du lait* ; » ce qui voulait dire qu'elle y était comme on admettait que l'*albumine* était l'unique matière albuminoïde du blanc d'œuf.

Bref, le lait était considéré comme un pur mixte physico-chimique de principes immédiats, de sels minéraux et d'eau, ne contenant rien des éléments anatomiques de la glande dont il est issu.

Avec cette notion de sa composition, on devait regarder le lait comme étant naturellement inaltérable, de la même manière que la solution aqueuse du sucre l'est, lorsqu'on la soustrait à l'influence des *germes* de l'air. En d'autres termes, on devait admettre que, sans ces germes, sauf la séparation mécanique des globules du beurre émulsionné dans la crème, le lait se conserverait indéfiniment tel que la mulsion le fournit, chacun de ses composants étant nécessairement inaltérable à l'air.

Cette même notion devait également faire croire à son inaltérabilité par la chaleur, aux températures qui sont supposées tuer les germes, c'est-à-dire produire la stérilisation.

En effet, en quoi l'air, sans les germes, et la chaleur pourraient-ils altérer le lait supposé ainsi composé, puisque ni l'air ni la chaleur ne peuvent agir sur la caséine, considérée comme soluble et non coagulable, pas plus que sur le sucre de lait ? Quant au beurre, comme les autres corps gras (excepté les acides oléique et linoléique, etc.), l'oxygène est sans action sur eux ; la chaleur peut le faire fondre, mais, dans le lait chauffé, il n'entre pas en fusion, et l'on n'a pas pris garde à ce détail que l'on n'explique pas.

Cependant, Th. von Dusch et Gmelin avaient constaté que le

lait cuit absorbait l'oxygène de l'air, et M. Pasteur assurait que la crème absorbait l'oxygène par oxydation directe, en même temps, disait-il, qu'elle se grumelle, sans fondre.

Plusieurs savants, notamment l'anatomiste Henle et J.-B. Dumas, avaient contesté que les globules butyreux du lait fussent nus ; ils les avaient considérés comme les analogues des vésicules adipeuses dont les enveloppes seraient formées de caséine. Les globules laiteux étant ainsi considérés, ils expliquaient pourquoi la chaleur ne déterminait pas la fusion de la crème et pourquoi, dans le lait, les globules butyreux ne se dissolvent pas dans l'éther.

Voici maintenant comment on en vint à admettre que la caséine était l'unique matière albuminoïde du lait. Déjà, en 1817, Schübler avait isolé du petit lait du lait caillé par la présure, une substance qu'il appela *zieger* et qu'il distinguait de la caséine. Pour isoler le *zieger*, Schübler acidulait le petit lait par l'acide acétique et chauffait à une température voisine de l'ébullition ; le coagulum obtenu était la substance nouvelle qu'il comparait au blanc d'œuf coagulé. Berzélius soutint que le *zieger* était une combinaison insoluble de caséine et d'acide acétique. Dès lors prévalut l'opinion que la caséine est l'unique matière albuminoïde du lait. On eut beau démontrer, autrement, que le lait contient, à côté de la caséine, quelque autre matière albuminoïde, rien n'y fit ; M. Duclaux préféra, reprenant l'hypothèse de Berzélius de la facile transformation spontanée des albuminoïdes, expliquer les faits par quelque transformation de la caséine sous l'influence de l'eau.

Mais ce qui a le plus empêché de bien connaître le lait et d'en faire rationnellement l'analyse, c'est, avec la notion fautive qu'il est une émulsion, l'erreur sur la caséine que Berzélius a introduite dans la science. La caséine réputée principe immédiat était supposée exister à l'état soluble dans le lait et non coagulable par la chaleur, mais coagulable par les acides, notamment, spécifiquement, par l'acide lactique ; et pour isoler cette caséine coagulée, on chauffait le lait à une température voisine de celle de l'ébullition avant de *coaguler* soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide acétique. Le coagulum, lavé à l'eau, dégraissé à l'éther, c'était la *caséine*, mais la caséine très impure.

J'ai dit comment le fait que la créosote, à la dose qui empêche les solutions aqueuses des principes immédiats de s'altérer, n'empêche pas le lait de s'aigrir et de se cailler, m'a fait douter que la constitution et la composition chimique admises du lait fussent vraies.

Déjà, en 1873, j'avais démontré à la fois l'existence matérielle

des microzymas comme autonomes dans le lait et, outre la caséine, celle de deux substances albuminoïdes que je nommais *lactalbumine* et *galactozymase*, très différentes de la caséine et des albumines du blanc d'œuf, que je venais d'isoler, non seulement par leurs pouvoirs rotatoires, mais par d'autres propriétés. Cependant, plus tard, M. Duclaux assurait encore que la caséine, en même temps que du phosphate de chaux, existaient sous deux formes dans le lait, à l'état insoluble, en suspension, et à l'état soluble.

Une expérience décisive me permit de confirmer mes premières observations, d'infirmer celles qui lui étaient opposées et d'affirmer que le lait ne contient d'insoluble, en suspension, que les globules laiteux et les microzymas, et, de plus, qu'il n'y existe pas de caséine, soit soluble, soit insoluble. En réalité, il n'existe qu'une caséine, laquelle, naturellement insoluble, n'y existe qu'à l'état de caséinates solubles. Quant aux sels minéraux que l'on inscrit comme libres dans le lait, il n'y a que les chlorures ; tout le reste, bases et phosphates, n'y existent que combinés soit à la caséine, soit à la lactalbumine, à l'acide acétique ou à quelque autre substance organique et, enfin, comme éléments constitutants des globules et des microzymas laiteux.

Voici les faits qui m'ont conduit à faire l'expérience décisive dont il s'agit, ainsi que l'analyse rationnelle du lait. Lorsque j'eus appris à préparer la caséine pure, telle qu'elle m'a permis de prouver qu'elle est phosphorée, j'ai fait la synthèse directe des caséinates et bicaséinates de potasse, de soude, de chaux, d'ammoniaque, que l'on pouvait supposer exister dans le lait. Ces caséinates sont solubles dans l'eau, les neutres aussi bien que les bicaséinates ; ces derniers font très légèrement virer au rouge le tournesol. Ils ne sont pas décomposés par l'acide carbonique, même pas celui de chaux, ce qui établit fort bien la fonction acide de la caséine. Ils possèdent d'autres propriétés intéressantes (1), entre autres celle-ci : leurs dissolutions, additionnées d'un assez grand volume d'alcool concentré, restent limpides ou louchissent à peine.

Les caséinates qui peuvent exister dans le lait seraient donc neutres ou acides, ce qui explique que le lait paraît tantôt ne pas faire virer le tournesol, tantôt le faire très faiblement virer au rouge, sans que pour cela il contienne quelque acide libre.

La quantité d'alcali nécessaire pour former les caséinates est très petite. Pour dissoudre 100 grammes de caséine à l'état de

(1) Voir, Sur la caséine et le phosphore organique de la caséine (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 42, p. 157

caséinate neutre, il faut en moyenne $1^r,1884$ d'ammoniaque, ce qui donne 1430,9 pour la molécule de caséine. Or, le caséinate neutre peut dissoudre autant de caséine qu'il en contient déjà, de façon que, pour dissoudre 200 grammes de caséine à l'état de bicaséinate, il suffit de $0^r,59212$ d'ammoniaque ou des quantités proportionnelles de potasse, de soude, de chaux. Voilà ce qui explique la croyance à la caséine soluble. Le cas est le même qui est arrivé autrefois pour l'iodoforme : dans 200 grammes de celui-ci, il y a $0^r,506$ d'hydrogène ; si l'on néglige l'hydrogène, c'est l'iodure de carbone de Mitscherlich ; si on en tient compte, c'est l'iodoforme de Dumas. Il en est de même dans le cas présent : si l'on néglige $0^r,594$ d'ammoniaque ou d'alcali proportionnel, le bicaséinate c'est la caséine soluble de Berzélius ; si on en tient compte, c'est un caséinate soluble de la caséine insoluble.

Une autre manière de démontrer l'existence des bicaséinates consiste à prendre une dissolution de caséinate, dont on connaisse la teneur en alcali, et à y ajouter avec précaution de l'acide acétique titré : les premières gouttes produiront un précipité qui se redissout à mesure, jusqu'à ce qu'on ait employé environ la moitié de l'acide nécessaire à la saturation de l'alcali, après quoi une nouvelle addition produira la précipitation permanente de la caséine.

Or, si au liquide limpide de la filtration du lait créosoté on ajoute de l'acide acétique avec la même précaution, la caséine précipitée se redissout de la même manière, et on peut noter en même temps que ces additions successives, tant que le précipité se redissout, ne font virer le tournesol qu'au rouge vineux, la teinte ne passant à la nuance pelure d'oignon qu'au moment où toute la caséine est précipitée. Telle est l'expérience décisive qui prouve que le lait ne peut pas contenir une trace de caséine en suspension et, du même coup, que l'enveloppe des globules laiteux qu'on disait constitué par la caséine n'en est pas.

Et, de même que les dissolutions des caséinates, le liquide limpide de la filtration du lait supporte l'addition de beaucoup d'alcool sans se troubler ; ce qui prouve qu'il en est des lactalbuminates comme des caséinates. Enfin, ce fait prouve que les lactalbuminates du lait diffèrent beaucoup des albuminates du blanc d'œuf qui seraient coagulés dans les mêmes conditions.

Ce sont le fait de l'existence de ces caséinates et lactalbuminates dans le lait, celui de leur manière d'être à l'égard de l'acide acétique et le fait que leurs dissolutions, même dans le lait, ne sont pas troublées par une assez forte addition d'alcool, qui ont permis de résoudre le problème depuis longtemps posé concernant les

globules du lait, et enfin de découvrir la véritable composition chimique du lait.

On sait que l'on ne peut pas séparer les globules sanguins par la filtration directe du sang, soit parce que les globules lubrifiés traversent les pores du filtre, soit parce que le sang se caille bientôt; mais si, comme l'ont fait Berzélius et Louis Figuier ensuite, on ajoute au sang une quantité suffisante d'une solution concentrée de sulfate de soude qui empêche la coagulation et modifie physiquement la surface des globules, ceux-ci sont facilement retenus par le filtre. J.-B. Dumas avait traité le lait de la même manière pour en isoler les globules, croyant ainsi démontrer qu'ils étaient munis d'une enveloppe formée de caséine. Mais ce moyen est insuffisant et trompeur.

Les globules laiteux. — C'est en filtrant à basse température (vers 0°) le lait frais additionné de 2 à 3 volumes d'alcool à 50°, ou la crème fraîche, séparée à froid, délayée dans 3 volumes d'alcool à 40°, que l'on isole le plus facilement les globules laiteux. Les globules, sur le filtre, sont successivement lavés, toujours à basse température, à l'alcool à 30° alcalinisé de carbonate d'ammoniaque, à l'eau alcalinisée de même, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de caséine; et, enfin, à l'alcool à 30°. Alors les globules essorés (1) étant séchés dans le vide apparaissent très blancs, presque pulvérulents. Chauffés sur le filtre, à 60-70°, ils laissent écouler le beurre, les enveloppes crevées qu'on peut dégraisser à l'éther sont retenues sur le filtre. Mais pour mieux déterminer le contenu des globules, il faut, sans les essorer, les détacher du filtre, les introduire dans un vase bouché à l'émeri avec un peu d'eau, et les baratter avec une suffisante quantité d'éther: les globules se gonflent en absorbant l'éther par osmose, crevent, et tandis que le beurre se dissout, les enveloppes et les autres matériaux du contenu des globules se retrouvent dans l'eau. Le beurre étant enlevé par un lavage suffisant à l'éther, j'ai constaté que l'eau tient en dissolution une matière albuminoïde soluble, spéciale, et, en suspension, les microzymas propres des globules et les débris des enveloppes. On peut vérifier sur ces dernières leur insolubilité dans le carbonate d'ammoniaque et constater que leur substance est albuminoïde, plus ou moins semblable à celle de l'épiderme, laissant beaucoup de cendre à l'incinération: c'est ce qui m'a fait dire qu'elle est *épidermoïde*.

Les conséquences de cette démonstration sont graves. Dumas

(1) Les globules essorés contiennent 30 0/0 d'eau.

disait que si les globules laiteux n'étaient point nus, mais enveloppés, le lait n'était point une émulsion. Ma démonstration confirme la manière de voir de l'illustre chimiste; mais, de plus, le fait que le lait contient aussi des microzymas en suspension et des matières albuminoïdes dissoutes en combinaisons alcalines, prouve que le lait est une *humeur* spéciale comparable aux autres humeurs.

Sur l'analyse chimique du lait. — Le principe qu'il ne faut pas perdre de vue, c'est que pour faire l'analyse chimique du lait, il faut l'employer très frais et froid, en évitant toute réaction violente et l'emploi de la chaleur.

La méthode qui m'a réussi comporte trois phases :

Première phase. — Précipitation par l'acide acétique. Pour un litre de lait moyen, il faut environ 3 grammes d'acide acétique monohydraté préalablement étendu d'eau, ajoutés peu à peu, en s'arrêtant au moment où la liqueur fait virer le papier de tournesol à la nuance pelure d'oignon. Le précipité contient toute la caséine, entraînant les globules laiteux et les microzymas. On laisse déposer; le petit-lait est filtré; le dépôt, délayé dans l'eau, jeté sur filtre, et le liquide filtré réuni au petit-lait. Le précipité de caséine étant bien lavé à l'eau distillée et dégraissé à l'éther, est redissous dans l'eau par la quantité exactement suffisante de carbonate d'ammoniaque; la dissolution filtrée, pour séparer les débris des globules et les microzymas, est alors reprécipitée par l'acide acétique pour en séparer la caséine, etc. (1).

Seconde phase. — Le petit-lait filtré est additionné d'alcool tant qu'il y produit un précipité : il faut 2 à 3 volumes d'alcool à 90°. Le précipité étant recueilli sur un filtre y est lavé à l'alcool à 80°. Après l'avoir essoré, on le reprend par l'eau qui dissout la galactozymase, puis par l'eau et le sesquicarbonate d'ammoniaque en quantité suffisante qui dissout la lactalbumine à l'état de lactalbuminate. On purifie les deux substances par redissolution et reprécipitation, jusqu'à ce que la lactalbumine ne fluidifie pas l'empois de fécule. Il reste un produit insoluble dans le carbonate d'ammoniaque et même dans l'ammoniaque. Après l'avoir bien lavé à l'eau, on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et on précipite par l'ammoniaque; le précipité recueilli, qui a l'aspect d'un précipité de silice, est un composé de phosphate de chaux

(1) Voir, pour la purification de la caséine, *loc. cit.* (*Bull. Soc. chim.*, p. 157).

uni à un principe organique dont il contient plus de 16 0/0. C'est ce que j'ai appelé *phosphate de chaux organique* (1).

Troisième phase. — Toutes les liqueurs alcooliques de la seconde phase sont distillées de manière à éviter la surchauffe des parois du ballon. Le résidu de la distillation évaporé au bain-marie non bouillant, fournit le sucre de lait et un résidu sirupeux incristallisable qui contient avec les acétates de la précipitation de la caséine, les chlorures, l'urée, beaucoup de phosphate et une substance que je nomme *matière extractive*, laquelle, desséchée, a l'apparence de la dextrine. Je reviendrai plus tard sur cette substance intéressante.

La composition qualitative du lait de vache est donc la suivante, en tenant compte de tout ce qu'on y a trouvé jusqu'ici, généralement négligé, et en séparant les éléments organisés en suspension des principes immédiats dissous, des chlorures, etc.

COMPOSITION DU LAIT DE VACHE.

I. — *Éléments organisés en suspension.*

Globules laiteux ou vésicules adipeuses du lait.....	{	Membrane épidermoïde contenant la matière minérale.
		Albuminoïde soluble spéciale.
		Microzymas contenant de la matière minérale.
		Beurre.

Microzymas laiteux.

II. — *Principes immédiats dissous.*

Caséinates.....	} Tenant des phosphates en combinaison.
Lactalbunates.....	
Galactozymase.....	
Lactose monorotatoire, donnant par cristallisation du sucre de lait.	
Matière extractive.	
Phosphate de chaux organique.	
Acétates.	
Urée.	
Alcool.	

III. — *Principes minéraux dissous.*

Chlorures de sodium, de potassium.
Acide carbonique.
Oxygène.

Je ne compare pas, quantitativement, cette composition avec la

(1) *Ibid.*, p. 175.

composition admise par les auteurs, car les dosages de celle-ci, sauf pour le beurre et les matières minérales en bloc, sont indirects, avec des compensations énormes portant à la fois sur la caséine et sur le sucre du lait. Je dirai seulement que parmi les albuminoïdes, la caséine est très prépondérante, la lactalbumine et la galactozymase ensemble en représentant environ plus du quart; et que la *matière extractive*, qui réduit le réactif cupropotassique, représente à peu près le sixième du lactose et compte à la fois pour caséine et pour lactose dans l'analyse des auteurs; et, enfin, qu'on y compte les poids des microzymas et des enveloppes comme matières fixes du lait, au même titre que la caséine et le sucre de lait; pourtant le poids des enveloppes n'est pas négligeable, puisque 100 parties de globules secs fournissent au moins 1,3 de substance épidermoïde.

J'appelle d'autant plus volontiers l'attention sur ces résultats que la méthode qui les a fournis en a fourni d'autres qui ont rectifié de graves erreurs. Par exemple, on avait étendu au lait d'ânesse et au lait de femme la méthode d'analyse du lait de vache et conclu qu'ils n'en différaient que du plus au moins. Or, la nouvelle méthode prouve que les laits de femme et d'ânesse ne contiennent point de caséine et que la galactozymase de femme est bien différente de celle de vache et d'ânesse. C'est ainsi que ces dernières fluidifient l'empois d'amidon sans le saccharifier, tandis que la galactozymase de femme le liquéfie et le saccharifie avec autant d'intensité que la diastase elle-même. Or, ce sont les microzymas qui, dans l'organisme, produisent les zymases; il en résulte que les microzymas du lait de femme sont fonctionnellement différents de ceux du lait de vache. J'ai démontré ailleurs qu'il y a même différence entre la fonction de la glande mammaire de la femme et celle de la vache, etc., qu'entre la fonction de la glande parotide humaine et la même glande des animaux. On voit par là le genre d'étendue qu'a la théorie microzymienne.

Concluons donc que le lait est une *humeur* produite par la glande mammaire durant une certaine période de la vie, et que cette humeur diffère en quelque chose d'un animal à l'autre, à la fois par les propriétés de ses éléments anatomiques et par la nature et la composition de ses principes immédiats, la différence se manifestant avec éclat dans le lait de femme.

Le lait étant une humeur, devait être spontanément altérable; cela est démontré pour le lait de vache. Mais l'altération devait être différente dans les laits sans caséinates, et cela a été également démontré. En effet, tandis que les laits de vache et de chèvre,

qui renferment des caséinates, s'aigrissent et se caillent ensuite, ceux de femme et d'ânesse, sans caséinates, s'aigrissent sans se cailler. Établissons que c'est là un fait général, vérifié.

Démonstration que toute matière organique au sens physiologique, humeur ou tissu, est spontanément altérable. — Le fait général, pour le lait, c'est que les germes de l'air ne sont pour rien dans les phénomènes de ses altérations spontanées, lesquels peuvent aller jusqu'à la destruction des globules laiteux. Il faut prouver que cela est vrai pour toute humeur ou tout tissu. La démonstration, la voici :

Expérience de M. Pasteur sur le sang. — Dans une expérience mémorable, M. Pasteur, en évitant absolument le contact de l'air, fit couler le sang directement du vaisseau d'un chien dans un vase ne contenant que de l'air calciné, en vue de prouver qu'il n'y apparaîtrait point de vibrions et qu'il ne s'altérerait pas. Or, le sang s'altéra, il y eut oxydation, le sang se cailla, la fibrine se sépara, le sérum se colora en brun, les globules du sang disparurent complètement, l'hémoglobine produisit les cristaux du sang, etc.

Il n'y apparut pas de vibrions, le sang ne répandit pas l'odeur de la putréfaction, mais prit une odeur de lessive.

Telle est l'expérience de M. Pasteur, et c'est elle que l'on donne comme preuve que le sang ne s'altère pas à l'abri des germes de l'air. Mais alors, quelle est donc la cause des profondes transformations constatées par M. Pasteur ? Les microzymas du sang, qu'il n'a pas vus ou dont il n'a pas tenu compte !

Si ces microzymas hématiques n'ont pas donné de bactéries, c'est qu'ils n'en donnent pas dans ces conditions, de la même manière que les microzymas vitellins, qui font fermenter l'œuf d'autruche brouillé dans la coquille, n'en donnent point, et que les microzymas du lait produisent l'aigrissement avant de le devenir.

Voilà donc une altération profonde, avec destruction de globules, qui se produit sans odeur de putréfaction, sans bactéries au contact de l'air calciné, c'est-à-dire à l'abri des germes de l'air ; elle est donc spontanée. Plus tard, M. Pasteur a expliqué le phénomène par l'influence de l'oxygène, et j'ai dû prouver que, malgré la présence des germes, l'air était une condition de la conservation des globules sanguins.

Expérience de M. Pasteur sur la chair musculaire. — Imitant ma méthode, M. Pasteur a entouré un gros morceau de viande d'un linge imbibé d'alcool pour empêcher les germes de l'air d'inter-

venir : « Il n'y aura pas de putréfaction, disait-il, soit à l'intérieur, parce que *les germes des vibrions sont absents* ; soit à l'extérieur, parce que *les vapeurs d'alcool s'opposent au développement des germes de la surface*. » C'était bien, comme on le voit, l'application de ma théorie de l'influence des agents antiseptiques pour empêcher le développement *des germes* de l'air. La viande ne devait pas s'altérer, selon M. Pasteur, de la même manière que j'avais cru que le lait créosoté ne s'altérerait pas. Cependant qu'arriva-t-il ? Voici : malgré les vapeurs de l'alcool qui empêchent le développement *des germes* de la surface et devaient empêcher la putréfaction, et quoique ces germes n'eussent point pénétré à l'intérieur du morceau de viande, M. Pasteur, constata néanmoins que « la viande *se faisanda d'une manière prononcée* (1). » Mais pour la viande, *se faisander*, c'est commencer à s'altérer, à *se putréfier*.

Ainsi, M. Pasteur lui-même a constaté, comme moi, que sans l'intervention *des germes* de l'air, la viande s'altère et même se putréfie. Il n'a pas vu de vibrions et il n'a pas signalé les *granulations* moléculaires, ni les microzymas qu'il ne connaissait pas. J. Béchamp (2) a refait l'expérience et il a vu que dans le centre du gros morceau de viande, là où, selon M. Pasteur lui-même, *les germes de l'air sont absents*, on constate, à un moment donné, la présence des formes évolutives des microzymas et de bactéries, en même temps que la désorganisation du tissu, de la même manière que la destruction des hématies dans l'expérience de M. Pasteur sur le sang, des vésicules adipeuses du lait dans les miennes.

Comme le lait, la viande s'altère donc spontanément et, comme pour le lait, l'altération ayant commencé, des vibrioniens y apparaissent à même sa substance, grâce à l'évolution de ses propres microzymas.

L'altération spontanée du lait n'est donc qu'un cas particulier, le premier observé, du phénomène très général de celle de toutes les substances organiques au sens physiologique. Là aussi, l'altérabilité reconnaît pour cause unique les microzymas propres de chacune de ces substances, soit qu'ils ne subissent point ou subissent l'évolution vibrionienne.

Mais je ne suis plus seul à avoir aperçu les microzymas dans le lait ; on les y a *découverts* à la fin ; on les a même comptés ! Un savant, qui professe le dogme de l'inaltérabilité naturelle, a fait le relevé des numérations comme preuve de la nécessité du chauff-

(1) L. PASTEUR, Recherches sur la putréfaction (*C. R.*, t. 56 ; 1863).

(2) J. BÉCHAMP, *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 19, p. 403-415.

fage pour tuer les *germes* ou le *microbe*. Par centimètre cube de chaque échantillon observé, on en a trouvé :

Dans du lait fraîchement trait.....	9,300
— très peu de temps après la traite.....	60,000 à 100,000
— cinq à six heures après la traite.....	200,000 à 6,000,000
— de la Halle.....	60,000; 160,000 à 1,028,000
— livré à domicile, en hiver.	424,000
— — en juillet.	330,000; 1,900,000 à 2,000,000
— pris au marché, en hiver	1,200,000 à 2,300,000
— — en été...	1,900,000 à 7,200,000

Il convient pourtant de faire remarquer que ces microzymas, on les a appelés *germes* et même *microbes*. En effet, le savant auteur de ce relevé, après voir qualifié ces chiffres d'effrayants, ajoute aussitôt que « tous les micrographes, d'accord, ont observé les mêmes quantités énormes de *microbes*, augmentant en été, diminuant en hiver, mais croissant avec rapidité, à mesure qu'on s'éloigne de la traite. » Quoi qu'il en soit de la confusion synonymique des mots *germe* et *microbe*, il faut retenir que tous les micrographes sont maintenant d'accord sur le fait de l'existence dans le lait, de quelque chose qu'on n'y avait point signalé auparavant. Et la vérification est d'autant plus significative que les numérations ont été faites en divers lieux et saisons de plusieurs pays, en prenant le lait tel quel, recueilli sans avoir égard, ni à l'état de l'atmosphère, ni à la tenue des étables, ni à l'état de propreté des trayons et des mains des trayeuses ou des vases destinés à le contenir. Or, on obtient les mêmes résultats en prenant les plus grands soins de propreté, en réduisant le contact de l'air au minimum, avec ou sans addition de créosote; d'où la conséquence que le grand nombre des objets comptés dans le lait est indépendante du volume de l'air et des autres conditions de la récolte. Cependant, on tient pour certain qu'ils y sont tombés de l'air, soit en aussi grand nombre, plus en été qu'en hiver, soit en petit nombre, pour y proliférer prodigieusement, moins rapidement en hiver qu'en été. On ne fut pas même arrêté par l'observation d'un des numérateurs qui, en été, au lieu de millions, n'avait trouvé, par centimètre cube, que « 3,456 germes seulement » ni plus ni moins.

Certes, je n'avais pas compté les microzymas du lait, mais voici ce que je disais de leur nombre et de leur visibilité : « Quand on se sert des objectifs de M. Nachet, dont la puissance de pénétra-

tion est si merveilleuse, on les aperçoit sans difficulté, tapissant tout le champ de la préparation et grouillant, c'est le mot, autour des globules laiteux dont ils font mouvoir les plus petits (1). Et, en effet, M. Nachet lui-même avait eu la bonté de les montrer.

Les microzymas sont donc innombrables dans le lait. Mais, pour la suite de cette étude, il importe de faire voir que ce que l'on prétend expliquer par la prolifération de quelque chose venu de l'air, s'explique par la visibilité devenue plus facile des microzymas après l'issue de la glande.

De la visibilité des microzymas du lait et de ceux d'autres substances organiques au sens physiologique. — La visibilité des microzymas dépend de deux choses : leur ténuité, qui peut être extrême, et leur pouvoir réfringent, qui peut être très semblable à celui du milieu qui les contient, sans compter la bonté du microscope et l'attention de l'observateur.

Il est certain qu'avec un grossissement insuffisant on ne verra, dans tous les cas que les globules laiteux, d'un grand pouvoir réfringent, dans un liquide paraissant absolument limpide. Mais des observateurs attentifs, Donné après Quevenne, ont signalé, sous un grossissement convenable, des molécules excessivement ténues, qu'ils disaient être de la caséine très divisée, ce qui a été plus tard l'opinion de MM. Millon et Commaille. Ces molécules étaient des microzymas.

Toutefois, c'est dans le lait pris au pis, dans l'état le plus voisin de leurs conditions physiologiques normales d'existence, où leur pouvoir réfringent est le plus semblable à celui du liquide qui les baigne, qu'on a le plus de peine à les voir. Mais le lait à peine trait, les conditions d'existence ayant changé, les microzymas opèrent la fermentation lactique qui produit l'aigrissement et, du même coup, leur pouvoir réfringent devenant de plus en plus différent de celui du milieu, ils deviennent visibles au grossissement qui ne les faisait point apercevoir auparavant.

Voici une expérience qui légitime cette *théorie*. Dans la seconde partie j'ai démontré que le lait phéniqué à la dose qui tarit la fécondité des germes de l'air et filtré de façon à totalement éliminer les microzymas était inaltérable au contact d'un volume limité d'air commun. Or, dans une expérience préparée dans les mêmes conditions, où la filtration avait été interrompue avant la complète élimination des microzymas et où la liqueur était restée opaline, ne laissant qu'avec peine apercevoir quelques microzymas excessive-

(1) *Conférences de la Société chimique, 1889-1892, p. 36.*

ment ténus, l'altération se produisit. La liqueur filtrée contenait d'ailleurs sur 100 parties :

Matières organiques.....	7,25
— minérales.....	0,60
	7,85

c'est-à-dire ce que contient le lait moins les globules et la plus grande partie des microzymas.

La liqueur, dans une fiole fermée par une simple feuille de papier, a été mise à l'étuve le 20 de mars. Jusqu'au 29 pas de changement appréciable. Le 1^{er} avril on voit de nombreux microzymas ; du 3 au 15 avril ils apparaissent innombrables et la liqueur, toujours opaline, n'impressionne le tournesol pas plus qu'au début. La fiole abandonnée à la température ordinaire jusqu'au 24 est remise à l'étuve le 25 d'avril. Ce jour-là, la liqueur étant toujours opaline et son action sur le tournesol la même, les microzymas, toujours plus visibles, n'ont pas changé de forme. Mais le 27 d'avril l'odeur phénique a disparu ; la liqueur rougit franchement le tournesol ; un dépôt abondant s'y est formé et elle est devenue limpide.

Le dépôt n'est formé que de microzymas dont un grand nombre ont évolué en 8 de chiffre et en chapelets de 3 à 10 articles, mais pas une bactérie. Ces microzymas, évolués ou non, devenus très facilement visibles, sont innombrables, paraissent plus gros que normalement. C'est qu'ils étaient entourés, empâtés d'une atmosphère de caséine. En effet, en traitant le dépôt par une solution étendue de carbonate d'ammoniaque pour dissoudre et caractériser la caséine, les microzymas évolués et les non évolués ont apparu avec leur ténuité et leur aspect ordinaires.

La visibilité des microzymas du lait dépend donc de conditions purement physiques. Il en est, plus ou moins, de même des microzymas de tous les organes, tissus, cellules et humeurs. Considérez le cristallin, par exemple, le plus transparent de tous les organes : le microscope le plus parfait n'y ferait découvrir ni les fibres, ni les microzymas, ni les cellules qui composent ses tissus. Mais détruisez-le par le broiement et, aussitôt les fibres et les microzymas cristalliniens deviennent visibles (1).

Du reste, il faut le rappeler, ce n'est pas le microscope qui a fait découvrir les microzymas, pas plus qu'il n'a fait découvrir les germes de l'air ; c'est l'induction. C'est parce que la créosote a

(1) Mémoire sur les matière albuminoïdes (*Recueil des savants étrangers*, t. 28, n° 3, p. 203).

empêché l'interversion de l'eau sucrée et qu'elle n'a pas empêché l'altération par aigrissement du lait !

L'expérience sur le lait incomplètement filtré, qui explique comment les microzymas deviennent de plus en plus visibles, commence et finit, d'ailleurs, comme celle relative à l'altération du lait en totalité, savoir : par la visibilité de plus en plus facile des microzymas, plus rapide à l'étuve (été) qu'au froid (hiver) ; par l'aigrissement auquel succède le caillé pour le lait total, la précipitation de la caséine avec les microzymas pour le lait filtré ; et, enfin, par l'évolution des microzymas qui précède les bactéries. Il suffit de comparer ces résultats avec ceux de l'ensemencement voulu par les *germes*, c'est-à-dire les microzymas de l'air, dans l'expérience de M. Pasteur, pour être édifié.

Maintenant, en rapprochant le fait, que le lait créosoté absolument privé de microzymas est inaltérable au contact d'un volume limité d'air commun, de cet autre fait, que le même lait incomplètement filtré s'altère en s'aigrissant dans les mêmes conditions, on comprend qu'à eux seuls ils suffisent à prouver qu'il est inutile de chercher ailleurs que dans le lait lui-même l'origine de ses microzymas et la cause de son aigrissement.

Mais on a vu que le lait additionné d'agents antiseptiques variés, à certaines doses plus massives, peut se cailler sans s'aigrir.

Voyons comment les propriétés des microzymas, contraires aux idées reçues à l'égard des ferments et des fermentations, expliquent ces faits.

Sur les fonctions variables et variées des microzymas laiteux.

— J.-B. Dumas, en 1843, avait admis, d'après les faits connus alors, qu'à chaque fermentation répondait un ferment spécial unique. C'était une réminiscence de l'enseignement de Fourcroy, d'une époque où l'idée de ferment était très vague. M. Pasteur avait adopté cette manière de voir, qui est encore celle de ses disciples. C'est ainsi qu'il y eut *un* ferment alcoolique, *un* ferment lactique, *un* ferment butyrique, etc., du sucre ou de telle autre substance. Dans l'ordre d'idées qui m'occupent cela signifie qu'à chaque altération d'une substance donnée correspond un organisme-ferment spécial.

Appliquée au lait cette manière de voir conduit à admettre la nécessité d'autant de ferments particuliers que chacune des substances organiques composant le lait est susceptible de subir d'altérations déterminées. Eh bien, les idées reçues ne sont pas plus vraies dans leur généralité que dans leur application aux altérations du lait ; car, les microzymas laiteux suffisent, *selon les conditions*

où on les oblige de vivre, à expliquer toutes les altérations de cette humeur.

Dans la mamelle, les microzymas sont des éléments anatomiques dont la vie est dépendante de celle de la glande, comme la vie de celle-ci l'est de celle de l'organisme entier; là, dans leurs conditions naturelles d'existence, ils ne font pas d'acide lactique; quoi qu'en ait dit Berzélius, le lait absolument frais ne contient ni acide lactique, ni lactate. Mais, hors de la glande, les microzymas vivent et fonctionnent pour eux-mêmes et, comme les produits de leur fonctionnement ne sont plus éliminés, le milieu change; par conséquent, leurs conditions d'existence ayant changé, ils peuvent changer corrélativement de fonctions. Et, de fait, à peine issu de la mamelle, l'aigrissement du lait commence: c'est ainsi que Berzélius a pu découvrir un peu de lactate dans le lait non encore aigri. Bref, les microzymas laiteux qui n'étaient pas *ferment lactique* le sont devenus. C'est leur *premier* et naturel *changement de fonction*.

Et il faut noter que cette fonction nouvelle s'établit et se continue sans que les microzymas changent de forme, soit à l'abri de l'air, soit à son contact, avec ou sans addition de quelque agent antiseptique à la dose qui empêche la fécondité des *germes* de l'air, sans empêcher leur évolution. Et la fonction acquise se conserve même lorsque, après l'aigrissement et la production du caillé, l'évolution vibrionienne en a fait successivement des microzymas associés et des bactéries.

Mais on a vu que si la dose de l'agent antiseptique dépasse la limite qui permet l'évolution vibrionienne des microzymas, le lait, resté longtemps liquide, ne s'aigrit plus et se caille sans s'aigri. C'est là un *second changement de fonction*, non naturel, mais provoqué par la dose appropriée de l'agent antiseptique. Enfin, après cette coagulation sans aigrissement, après un temps plus ou moins long, dépendant de la température et de l'agent antiseptique, de nouveaux changements surviennent qui font disparaître le caillé sans aigrissement. Ce sont ces changements que je veux étudier avant de faire connaître les altérations du lait par la chaleur.

En résumé, il y a trois fonctions à considérer dans le microzyma laiteux: celle qu'il possède en fonction d'élément anatomique dans la glande; celle de ferment lactique hors de la glande et celle qu'il acquiert en présence des agents antiseptiques de produire un caillé sans aigrissement.

Des altérations du lait frais, sans aigrissement. — Si j'ai tant insisté sur la préexistence naturelle des microzymas dans le lait

et sur leurs propriétés, c'est que seuls ils expliquent les diverses altérations que cette humeur peut éprouver naturellement, c'est-à-dire sans le concours de ferments ou d'agents étrangers. Sous l'influence d'agents antiseptiques variés, employés aux doses plus fortes que celles qui empêchent l'apparition des productions organisées diverses qui déterminent l'altération des solutions de principes immédiats, les altérations sans aigrissement du lait, se produisent donc sans évolution bactérienne des microzymas. Et on a vu qu'à l'étuve, aux environs des températures physiologiques, les altérations se produisent plus vite sans formation préalable d'un caillé, tandis qu'aux températures ordinaires il se forme toujours un caillé, lequel est la manifestation d'une première phase de l'altération, laquelle est suivie d'une seconde phase, pendant laquelle le caillé finit par être dissous.

Cette seconde phase est la plus longue : sous le climat de Paris elle peut durer un, deux, trois et cinq ans, selon la dose et la nature de l'agent antiseptique, le caillé disparaissant peu à peu, transformé en produits solubles, de façon qu'à la fin, les globules laiteux étant eux-mêmes détruits, il ne reste d'indissous que le beurre devenu libre à la place de la crème et les microzymas avec quelques débris des enveloppes vésiculaires au fond du liquide incolore ou peu coloré et presque limpide. Et après ce long temps la liqueur finale ne rougit le tournesol qu'à peine au rouge vineux. Enfin, il faut noter que, du commencement à la fin, ces profonds changements se sont accomplis sans que se manifestât la moindre odeur de putréfaction proprement dite ou même seulement désagréable.

Ces faits ainsi constatés dans leur généralité suffiraient au but que je m'étais proposé, la démonstration de l'activité transformatrice continuée des microzymas laiteux dans leur seconde fonction. Mais j'ai été curieux de connaître la cause de la formation du caillé sans aigrissement, ainsi que le genre d'altération qui en détermine la dissolution.

On connaissait déjà un mode de coagulation sans aigrissement du lait : la coagulation par la présure, laquelle, bien différente de la prétendue coagulation spontanée qui n'est qu'une précipitation de la caséine des caséinates, est le résultat d'une action zymasique, c'est-à-dire de ferment soluble, qui ne porte que sur les matières albuminoïdes et respecte le sucre de lait. Dans une autre communication je comparerai la coagulation spontanée sans aigrissement en présence des antiseptiques à celle-là, et je montrerai que, quoique du même ordre, elle en diffère profondément.

En attendant, ce que j'ai reconnu leur être commun, c'est que le lactose y reste inaltéré et que l'un et l'autre phénomène sont fonction de la nature et de la composition du lait. Par exemple, les laits de vache et de chèvre, qui sont à caséine, se coagulent, tandis que ceux de femme et d'ânesse, qui ne contiennent pas de caséine, ne se caillent point; sans qu'on puisse dire, cependant, que c'est la caséine des premiers qui se coagule.

Mais de quelle nature sont les altérations qui déterminent la dissolution du caillé sans aigrissement, et quels sont les composants chimiques du lait qui les subissent? La disparition du caillé étant progressive, il ne s'agit que des transformations ultimes.

Généralement, quel que soit l'agent antiseptique employé, on trouve que, sauf le sucre de lait, tous les matériaux organiques sont atteints; que l'acide acétique n'est pas plus abondant que dans le lait frais, et qu'il n'y a pas d'acide lactique; que l'on en peut isoler autant de lactose cristallisé que du même volume de lait frais; qu'il est impossible d'isoler du mélange ni caséine, ni lactalbumine. En effet, les matières albuminoïdes ne sont plus représentées que par des substances, les unes insolubles dans l'alcool concentré mais solubles dans l'eau, les autres solubles dans l'alcool et même dans l'alcool éthéré.

Celles qui sont insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau possèdent le caractère albuminoïde des corps appelés peptones, mais n'en sont pas; elles précipitent en blanc par le réactif de Millon et rougissent plus ou moins vivement si l'on vient à chauffer ensuite.

Les substances solubles dans l'alcool ou dans l'alcool éthéré le sont aussi dans l'eau. Leur solution aqueuse précipite aussi par le réactif de Millon, mais sous l'influence de la chaleur il se produit ensuite une coloration rouge aussi foncée que celles que produiraient la leucine ou la tyrosine; si bien que j'ai cru à la production de celles-ci, mais je n'ai pas réussi à obtenir rien de cristallisé.

Lorsqu'on chauffe les produits solubles dans l'alcool avec le réactif de Millon, il se produit un dégagement gazeux pendant que la coloration rouge se développe, ce qui tend à prouver que l'urée du lait résiste à l'altération.

Les choses se passent généralement ainsi, mais l'influence particulière de l'agent antiseptique peut aussi se faire sentir; c'est ainsi que pour le chloroforme, à la dose qui empêche l'aigrissement, tout étant d'ailleurs semblable, je n'ai pas pu faire cristalliser le lactose. L'aldéhyde formique, dont la propriété antiseptique remarquable a été découverte par M. Trillat, exerce aussi une in-

fluence particulière sur l'altération. Nous publierons plus tard les résultats de cette étude.

Les altérations précédentes se rapportent à l'ensemble des matières albuminoïdes du lait ; voici qui est relatif à la caséine seule.

Le lait frais, créosoté, a été précipité par l'acide acétique comme pour préparer la caséine. Le précipité, mélange de caséine, de globules et microzymas, ayant été lavé pour enlever le lactose, a été délayé dans un égal volume d'eau distillée et abandonné, en vase clos, aux températures ordinaires du climat de Paris, pendant environ deux ans. Le mélange était devenu ammoniacal, sans odeur de putréfaction ; la caséine avait disparu, totalement dissoute ; il n'était resté d'insoluble que le beurre mêlé aux microzymas et aux débris des enveloppes des globules détruits. Une partie de la dissolution, filtrée, saturée d'acide sulfurique, n'ayant pas donné de précipité de caséine, fut distillée. Le produit de la distillation saturé de soude, fournit une très petite quantité de sel qui, traité par l'acide sulfurique, ne dégagée que de l'acide acétique à odeur piquante.

L'autre partie de la dissolution, saturée d'acide acétique et concentrée par évaporation lente, fournit un résidu de consistance molle, totalement soluble dans l'eau, se résolvant en matière insoluble dans l'alcool et en matières solubles dans cet alcool et dans l'alcool étheré. La matière insoluble dans l'alcool est albuminoïde, incoagulable par la chaleur et à pouvoir rotatoire bien inférieur à celui de la caséine. Quant aux substances solubles dans l'alcool et dans l'alcool étheré, elles développent avec le réactif de Millon la même coloration rouge foncé que j'ai signalée pour l'altération des matières albuminoïdes du lait total. Évidemment cette altération de la caséine constitue un dédoublement zymasique opéré par les microzymas grâce à une zymase qui est à découvrir.

Ces résultats sont intéressants en eux-mêmes ; ils le sont surtout en ce qu'ils montrent les microzymas laitieux doués de fonctions variées dépendantes des conditions diverses où on les oblige de vivre.

Maintenant l'étude des altérations du lait par la chaleur peut être utilement faite, car elle repose à la fois sur la connaissance exacte de la nature chimique de ses composants albuminoïdes, sur celle de ses globules et surtout sur les propriétés fonctionnelles variées de ses microzymas.

De l'action de la chaleur sur les composants albuminoïdes, sur les vésicules grasses et sur les microzymas du lait. — Il s'agit de

prouver que la chaleur, aux températures que l'on dit conserver le lait inaltéré et le rendre inaltérable, l'altère nécessairement dans plusieurs de ses composants chimiques et dans ses éléments anatomiques, sans le rendre ultérieurement absolument inaltérable.

J'ai dit plus haut, il faut le répéter ici, que si le lait était composé et constitué comme les auteurs l'admettent, il serait inaltérable à l'abri des germes ; il le serait de même par la chaleur. En effet, aux températures indiquées, la chaleur est sans action chimique sur le corps gras comme sur le sucre de lait et sur la caséine, laquelle, je l'ai démontré, supporte jusqu'à 140° sans s'altérer. Pour l'intelligence de ce qui suit, il faut donc se reporter à la constitution chimique et anatomique du lait, telles qu'elles résultent de mon analyse.

Les auteurs ont soumis le lait à la coction plus ou moins prolongée à 100, 110, 115 et 120°. Les résultats sont différents, à certains égards, selon le degré de la température et selon la durée et les conditions de la coction.

L'influence de la chaleur, déjà à 100° pendant quelques minutes, porte à la fois sur la galactozymase, sur les lactalbuminates, sur les caséinates, sur les globules et sur les microzymas du lait. De quelle nature est cette influence ? La voici :

Une dissolution de galactozymase, qui fluidifie l'empois d'amidon, coagule déjà avant 70° et après l'ébullition elle perd toute activité zymasique ; ne liquéfiant plus l'empois.

La lactalbumine isolée se dissout très facilement dans une dissolution étendue de carbonate d'ammonium, dont il faut très peu, moins que pour dissoudre le même poids de caséine ; la chaleur avant 100° la coagule, car elle devient insoluble dans la dissolution ammoniacale qui la dissolvait auparavant. La dissolution de lactalbuminate peut cependant être chauffée à l'ébullition sans coaguler ; mais il y a là un phénomène intéressant. Si l'on précipite la lactalbumine du lactalbuminate bouilli, elle ne se redissout plus dans la solution du carbonate d'ammoniaque qui la dissolvait : elle a été coagulée dans le lactalbuminate resté dissous.

La caséine et les caséinates solubles sont aussi impressionnés par la chaleur, mais autrement. La caséine isolée chauffée dans l'eau à l'ébullition, se ramollit et semble entrer en fusion ; elle durcit par le refroidissement mais n'est pas altérée. Les dissolutions des caséinates portées à 100° se troublent et semblent se coaguler ; mais le précipité se redissout peu à peu par le refroidissement de la liqueur et l'acide acétique précipite la caséine inaltérée.

En d'autres termes, dans ces conditions, la caséine n'est pas modifiée d'une façon durable.

Il n'y avait pas de raison pour que les mêmes altérations ne se produussent pas aux températures qui sont réputées procurer la conservation inaltérée du lait. Mais il fallait consulter l'expérience, les conditions, à cause de la complication du milieu, étant différentes. Or, l'expérience consultée prouva qu'il en était de même dans le lait bouilli, le phénomène étant seulement plus compliqué. On en jugera par ce qui suit.

Je me suis assuré qu'il en était de même du lait *stérilisé* d'une maison recommandée. J'ai refait l'analyse sur un tel lait que j'ai gardé pendant cinq ans aux températures variables du laboratoire. Il était contenu dans des boîtes en fer-blanc hermétiquement soudées. Je parlerai plus loin de sa crème. Le lait écrémé était parfaitement liquide, jusqu'à la dernière goutte : aucun dépôt au fond du vase. Sa saveur était douce, semblable à celle du lait longtemps bouilli, plutôt agréable ; au tournesol, plutôt alcalin qu'acide ; bref, c'était un produit excellent.

Ce lait écrémé, traité par l'acide acétique, comme pour préparer la caséine du lait frais, fournit un précipité abondant et un *petit lait* qui ont été séparés par le filtre.

Le *précipité*, bien lavé, s'il avait été de la caséine, se serait complètement dissous dans l'eau additionnée de sesquicarbonate d'ammoniaque (sauf les microzymas, etc.) ; mais le liquide étant franchement alcalin, environ le tiers refusa de se dissoudre, se séparant en une masse comme muqueuse. Quant à la partie dissoute, elle contient de la caséine ayant entraîné de la lactalbumine : bref, les choses se passent — c'est en quoi consiste la complication — comme si la caséine et la lactalbumine coagulée contractaient combinaison : la partie non dissoute retenant de la caséine, l'autre de la lactalbumine.

Le *petit lait*, précipité par un excès d'alcool à 95°, fournit un produit peu abondant qui, lavé à l'alcool à 80°, essoré et repris par l'eau, ne donna que très peu de matière soluble, ne liquéfiant pas l'empois de fécule ; la partie non dissoute reprise par le carbonate d'ammoniaque, presque rien n'entra en dissolution : il n'y existait donc ni galactozymase, ni lactalbumine. Le résidu insoluble de ces traitements était presque exclusivement ce que j'ai appelé *phosphate organique*, identique à celui que donne le lait frais.

Il y a lieu de remarquer que le précipité de caséine et de lactalbumine coagulée n'est jamais blanc, mais blanc sale, un peu

bruni; il est probable que c'est la matière extractive altérée qui en est cause, car le sucre de lait se retrouve inaltéré.

C'est maintenant évident : le lait dont la galactozymase est détruite et la lactalbumine coagulée est un lait altéré. Donc, la coction altère le lait dans au moins deux de ses composants chimiques. Elle altère aussi les globules laiteux.

Altération des globules laiteux par la coction à 100°. — Voici en quoi consiste cette altération. J'ai montré (1) que le lait frais mêlé, par une douce agitation, avec un égal volume d'éther rectifié, s'en sature et que l'éther, passant par endosmose vers le beurre des globules, détermine le gonflement considérable de ceux-ci. Les globules gonflés s'élèvent à la surface en formant une couche de crème éthérée. Cette crème éthérée peut se conserver longtemps, les globules restant gonflés. Mais il y a tel lait de vache — j'en ai cité des exemples — dont la crème éthérée disparaît assez vite, ne laissant pour résidu que leurs enveloppes détruites.

Eh bien, quand on traite de la même manière le lait bouilli pendant deux minutes, les globules se gonflent et la crème éthérée se sépare de la même manière; mais la crème éthérée du lait cuit à 100° ne se détruit plus dans les mêmes circonstances. Par exemple, un lait dont la crème éthérée ne se conservait pas, a produit après la cuisson une crème éthérée qui, depuis six ans, reste sans changement.

Evidemment, c'est quelque modification des enveloppes vésiculaires qui explique cette résistance.

Mais si la coction à 100° suffit pour produire les altérations précédentes, elle ne suffit pas pour tuer tous les microzymas laiteux.

Altération fonctionnelle des microzymas laiteux par la chaleur. — Il s'agit maintenant de prouver que ces microzymas, qui ne sont pas tués par les antiseptiques aux doses qui empêchent leur évolution vibrionienne, mais qui en déterminent le changement de fonction, ne sont pas non plus tués par la chaleur à 100°, mais que, elle aussi, détermine leur changement de fonction avec cette différence que leur évolution vibrionienne n'est pas empêchée. Il sera même prouvé qu'une température supérieure à 100° est nécessaire pour supprimer leur activité transformatrice.

Les premières observations sérieuses concernant les effets de la cuisson sur le lait sont de Th. v. Dusch et L. Gmelin. Ils ont constaté deux faits intéressants que voici : 1° que le lait chauffé, en vase clos, en présence du quart de son volume d'air, pendant deux

(1) *Conférences de la Société chimique*, 1892, p. 121.

heures, dans l'eau en ébullition, absorbait de l'oxygène et restait liquide, à 20-25°, pendant dix-neuf jours, sans s'aigrir et conservant sa saveur (1); 2° que, dans les mêmes conditions de température et de durée de la chauffe, le lait, en présence de beaucoup plus d'air, s'altère autrement; ainsi, abandonné ensuite pendant six semaines à 25-30°, il se trouva qu'à l'ouverture des vases un violent dégagement de gaz avait lieu — beaucoup d'acide carbonique, sans hydrogène ni oxygène — le lait étant resté liquide et rougissant le tournesol. Soumis à la distillation, il tourna, fournit de l'alcool et laissa un résidu acide par l'acide lactique (2).

Plus tard, Schroeder (1858) trouva que le lait bouilli et abandonné dans l'air filtré sur le coton ne se caillait pas moins (3).

Expérience de M. Pasteur. — Enfin, M. Pasteur abandonna au contact de l'air calciné du lait qui avait supporté deux minutes pleines d'ébullition. Sept jours après, le lait était caillé. Le petit-lait, dit l'auteur, « était alcalin autant que le lait frais », donc caillé sans aigrissement. Mais il est « rempli de vibrions d'une même espèce, de longueur variable, à mouvements flexueux; point de *bacterium termo* ni aucune autre production végétale ou animale. Il y avait aussi des vibrions sans mouvements ». L'oxygène avait été en grande partie absorbé; il y avait beaucoup d'acide carbonique et un peu d'hydrogène (4).

Ces expériences, malgré d'apparentes contradictions qui seront expliquées, prouvent que la coction à 100°, qui rend les germes de l'air inertes, n'empêche pas même les microzymas de devenir bactéries et, comme dans l'aigrissement du lait frais, des bactéries d'une même espèce.

Je me suis assuré que, généralement, la coction du lait, sous certains volumes peu considérables, pendant deux minutes, à 100°, même au contact de l'air, se caille et donne des bactéries à l'étuve entre 15-25°, sans s'aigrir.

La cuisson à 100°, dans certaines conditions et pendant une certaine durée, a donc pour effet, à la fois, une certaine altération des matériaux albuminoïdes de l'humeur qu'est le lait et une absorption d'oxygène, c'est-à-dire un changement de milieu, et une modification des microzymas qui leur fait produire un caillé sans aigrissement, sans les empêcher de subir l'évolution bactérienne, contrairement à ce qui arrive sous l'influence des antiseptiques.

(1) Ce lait cuit, exposé à l'air, se trouva aigri et cailla quelques jours après.

(2) L. Gmelin, *Handbuch der Organischen Chemie*, 1848, t. 4, p. 93.

(3) *Jahresbericht von H. Kopp und J. Liebig*, 1858.

(4) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 64, p. 58.

Voilà en quoi consiste l'altération fonctionnelle des microzymas par la chaleur.

Ce travail ayant surtout pour but de mettre hors de doute et l'existence des microzymas du lait et leur rôle dans l'aigrissement de cette humeur, à l'exclusion de l'oxygène et des germes de l'air, il convient d'insister sur ce fait.

N'est-il pas vrai, maintenant, que de même que la créosote, qui empêche, au contact d'un volume limité d'air, l'altération des solutions des matières organiques au sens chimique et n'empêche pas l'altération du lait et des bactéries d'apparaître à même sa substance, de même aussi la chaleur à l'ébullition ? Et ici, l'expérience de M. Pasteur apporte une précieuse confirmation à la théorie microzymienne, car il a incontestablement démontré, par la méthode de coction, qui était celle de Spallanzani et de tout le monde en 1860, que le lait bouilli se caille dans l'air calciné et laisse apparaître des vibrions d'une seule espèce. Or, en opérant de la même manière sur une solution de matières organiques au sens chimique, comme il a opéré sur l'urine filtrée, il en aurait constaté la conservation en même temps que l'absence de vibrions.

Mais M. Pasteur a conclu de son expérience que les vibrions apparus dans le lait bouilli ont pour origine les *germes* de l'air et sont les agents de la coagulation sans aigrissement, tandis qu'ils n'en sont pas plus la cause qu'ils n'ont ces *germes* pour origine. En effet, en étudiant le phénomène comme je l'avais fait pour l'aigrissement du lait frais, je me suis assuré qu'au moment où le caillé est produit, il y a encore des microzymas, des microzymas en 8 et fort peu de bactéries ; celles-ci ne deviennent très nombreuses qu'après la coagulation accomplie. Bref, la coagulation est uniquement, ici aussi, le fait des microzymas durant la période de leur évolution. Mais, pour le constater, il faut beaucoup d'attention, car l'altération et l'évolution sont là plus rapides que dans le cas de l'aigrissement du lait frais. En effet, contrairement à la croyance commune et vulgaire, toutes choses d'ailleurs égales, le lait bouilli pendant deux minutes s'altère, se caille plus vite que le lait frais ne s'aigrit et se caille, et parallèlement les microzymas du lait bouilli subissent aussi plus vite l'évolution vibrionienne. Voici l'une de mes expériences qui le prouve.

Un 18 d'avril, du lait pris au pis et d'une même traite il est fait trois parts égales : l'une est laissée telle quelle ; la seconde est chauffée à l'ébullition pendant une minute pleine ; la troisième, bouillie de la même manière, a été phéniquée à 4 gouttes par 100 centimètres cubes. Les trois fioles, simplement fermées par un

opercule de papier, ont été mises en même temps à l'étuve, à 20-25°. Voici les résultats :

Le lait bouilli, non aigri, est caillé le 20. A peine deux à trois bactéries par champ.

Le lait frais n'est aigri et caillé que le 21. Il y a des microzymas en 8, pas de bactéries.

Le lait bouilli phéniqué, le 21, ni aigri, ni caillé, et rien que microzymas simples.

Et il en est généralement ainsi : la coction de peu de durée a pour effet de déterminer une plus rapide altération et une plus rapide évolution des microzymas laiteux. Le contraste est saisissant : la chaleur qui *tue* les *germes* de l'air dans les solutions aqueuses des principes immédiats *les rendrait plus vivaces* dans le lait ! La théorie microzymienne explique le phénomène par le changement de milieu, par l'impressionnabilité spéciale et par la modification fonctionnelle des microzymas du lait.

Cependant, il ne faudrait pas se hâter de généraliser en s'imaginant que la coction pendant une ou deux minutes déterminera toujours la coagulation sans aigrissement et empêchera le lait de s'aigrir ou de s'altérer de quelque autre façon. Il faut tenir compte de toutes les conditions du problème : de la bête qui a fourni le lait et même du volume de celui sur lequel on expérimente.

Relativement à la bête, voici qui est saisissant : le lait de chèvre est un lait à caséine dont la composition chimique le confond presque avec celui de vache ; tout ce que j'ai dit des conditions de l'aigrissement et de la formation du caillé se vérifie pour l'un comme pour l'autre. Le lait de chèvre diffère surtout histologiquement de l'autre : par exemple, dans la crème éthérée, le volume des globules laiteux gonflés est presque le double de ceux de vache. Et voici la différence quant aux microzymas : pour que le lait de chèvre se caille sans aigrissement, une ou deux minutes d'ébullition ne suffisent pas ; il en faut au moins trois et même quatre. Enfin, le lait de chèvre bouilli se caille plus vite et laisse apparaître des bactéries que le même lait de la même traite ne s'aigrit ; et, chose digne d'être notée, les bactéries développées sont plus minces, plus grêles que celles des microzymas du lait de vache.

Mais pour le lait de vache comme pour celui de chèvre, il y a aussi à tenir compte du volume du lait dans les expériences de coagulation sans aigrissement : elles ne réussissent généralement qu'en opérant sur de petits volumes, environ 200 centimètres cubes de lait venant d'être trait. Il m'est arrivé, le plus souvent, en opé-

rant sur 2 à 3 litres, de constater que le lait de vache s'aigrissait avant de se cailler, en dégageant du gaz qu'on voyait s'élever en grosses bulles de la masse. C'est qu'un tel volume, avant d'atteindre la température de l'ébullition, est nécessairement soumis pendant plus de temps à une température inférieure, croissant lentement, laquelle, sans doute, fait subir aux microzymas quelque modification, de façon que c'est sur ces microzymas ainsi modifiés que s'exerçait ensuite la température de 100° pendant les deux à trois minutes de l'ébullition.

Il y aurait donc un degré de chaleur, que je n'ai pas réussi à fixer, où les microzymas peuvent acquérir la propriété de produire une altération avec dégagement de gaz et aigrissement, comme dans l'une des expériences de Dusch et Gmelin.

C'est dans ces sortes d'expériences qu'il faut se garder de généraliser et qu'éclatent les contingences dont je parlais. Par exemple, lorsque M. Pasteur assurait que la coction à 110° suffisait pour empêcher le lait de se cailler, il pouvait avoir raison dans certains cas ; M. Duclaux a trouvé ensuite que cette température était insuffisante et qu'il fallait aller à 115 et même à 120°. Eh bien, on pourrait citer telle expérience de cet auteur où le lait, malgré cela, s'est encore coagulé. On a aussi trouvé que, pour conserver le lait liquide, il suffisait de le chauffer pendant une heure dans l'eau bouillante, alors que la chauffe, dans les mêmes conditions, pendant deux heures, dans l'une des expériences de Dusch et Gmelin, ne l'ont pas empêché de s'aigrir en fermentant avec dégagement d'acide carbonique.

Donc, ces températures et leur durée peuvent n'être pas suffisantes pour tuer les microzymas laiteux. Dans tous les cas, les microzymas des globules laiteux résistent à l'action prolongée de la chaleur à 100° et à 120°. Un lait *stérilisé* de l'industrie, que j'ai cité, resté liquide pendant cinq ans, dans toutes les vicissitudes de la température du laboratoire, n'avait plus de globules laiteux entiers dans la crème grumeleuse, en partie liquéfiée. Les microzymas n'avaient pas été tués et avaient tout dévoré dans le globule jusqu'à l'enveloppe, sauf le beurre.

Le chauffage altère donc le lait ; ses matières albuminoïdes en sont profondément modifiées déjà à 100°, de même que ses vésicules butyreuses. Quant aux microzymas, il y faut insister, ils subissent des modifications fonctionnelles non moins profondes, à la même température, telles, qu'ils font subir aux matières albuminoïdes modifiées un autre genre d'altération spontanée d'où peut résulter une coagulation spéciale sans aigrissement, ou, selon les

circonstances et la durée de la chauffe, d'autres altérations avec ou sans aigrissement, avec ou sans dégagement de gaz. Et il faut bien retenir que, dans tous les cas, ces altérations sont bien différentes de celles que produisent, d'après M. Pasteur lui-même, les poussières de l'air dont on ensemente le lait cuit.

Enfin, il n'est pas certain que, même aux températures qui sont dites produire la *stérilisation*, tous les microzymas soient tués, que le lait soit *stérilisé* dans toutes ses parties; de telle sorte que le but que l'on prétend atteindre ne l'est pas avec certitude.

Il n'est donc pas vrai que la coction ait pour effet de conserver le lait avec toutes ses qualités. La vérité expérimentale est, au contraire, que le lait *stérilisé* n'est pas plus le *lait* que le sang, la viande, le foie cuits ne sont ces substances dans l'état où la nature les fournit.

Sans doute, avec les idées reçues, cela peut, quant au lait, paraître étrange ou spécieux; il faut montrer que cela est vrai. En effet, quand on considère que les microzymas lactés, avant d'être libres dans le lait, étaient les éléments anatomiques fondamentaux des cellules et des tissus de la glande mammaire, comme ils le sont de toutes les cellules (même de la cellule libre de la levure de bière) et de tous les tissus en général, par qui cellules et tissus sont vivants, comme ils sont ce qu'il y a de vivant dans toutes les humeurs; la cause première de tous les phénomènes histologiques et chimiques qui s'accomplissent, *ab ovo*, dans l'organisme, c'est-à-dire dans la nutrition et la génération à tous les degrés; que les microzymas lactés ne trouvent que dans la glande mammaire réunies toutes les conditions de leur existence (de même que toutes les espèces de microzymas dans leur lieu naturel) dans un milieu naturellement oxygéné; quand on considère ces choses, on comprend qu'issus de la glande, ils consomment vite l'oxygène dissous et se trouvent ainsi dans de nouvelles conditions d'existence auxquelles ils sont obligés de s'accommoder; car il faut répéter que les microzymas étant ce qui transforme et détruit, ne peuvent pas se détruire et doivent nécessairement s'accommoder.

C'est cette faculté d'accommodation aux changements naturels ou artificiels de milieu du lait lui-même, cette impressionnabilité des microzymas autonomiquement vivants, qui expliquent leurs modifications fonctionnelles, lesquelles se traduisent chimiquement par la diversité des altérations constatées du lait frais et du lait cuit. Eh bien, cette diversité d'altération, le système qui tient le lait pour naturellement inaltérable ne l'explique que par l'intervention *furtive* d'autant de ferments spécifiques divers, tous nés des germes

de l'air. Mais cela n'a pas été démontré ; au contraire, il a été prouvé que les poussières de l'air, intentionnellement semées, n'ont produit ni l'aigrissement ni la coagulation du lait cuit, mais des altérations bien différentes de celles-là.

Conclusions. — 1° Le lait tel que le fournit la mulsion d'une bête saine est, naturellement, spontanément altérable. L'altération naturelle du lait frais, c'est l'aigrissement, résultat d'une fermentation lactique, acétique et alcoolique. La formation du caillé, dans les laits à caséinates, c'est la précipitation de la caséine par les acides de la fermentation.

L'oxygène et les *germes* de l'air ne sont pour rien dans l'altération naturelle du lait.

2° Le lait est spontanément altérable, au même titre que le sang, la chair musculaire, etc., parce qu'il est *une substance organique au sens physiologique*, une humeur comme le sang, contenant comme lui et comme la viande des éléments anatomiques fondamentaux autonomes, les microzymas. Les microzymas laiteux sont l'unique cause de l'aigrissement du lait, c'est-à-dire les ferments de la fermentation lactique qu'il subit après son issue de la glande, de la même manière que les microzymas du sang et de la viande, chacun selon son espèce, sont les ferments des altérations de ces humeur et tissu.

3° Après l'aigrissement, ou, selon les conditions, pendant la fermentation qui le produit, des vibrioniens et des bactéries apparaissent à même le lait, par évolution vibrionienne des microzymas.

4° La coction altère le lait. A la température de l'ébullition, la galactozymase perd ses propriétés de ferment soluble ; le lactalbuminate est modifié de telle sorte que la lactalbumine en est coagulée. Les globules laiteux ont leur enveloppe coagulée. Les microzymas ont subi une modification fonctionnelle qui, dans le lait ainsi altéré, produit une coagulation sans aigrissement. Les microzymas ainsi modifiés ont conservé l'aptitude à évoluer pour devenir bactéries. Mais l'action prolongée de la même température peut déterminer d'autres altérations et une température de 110° à 120° peut empêcher cette évolution, sans qu'on puisse dire que les microzymas sont tués.

5° Le lait dit *stérilisé* n'est plus le *lait*, pas plus que le sang cuit, la viande cuite ne sont le *sang* et la *viande*.

6° Cette constatation ne préjuge pas si la coction, indépendamment de la prétendue *stérilisation*, est utile au point de vue de l'alimentation : la question est la même que relativement à la coc-

tion des aliments en général. Mais à l'égard de l'allaitement, on peut soutenir que l'estomac du nouveau-né n'est pas organisé pour digérer le lait de vache ou tel autre lait à caséinates ou même dépourvu de caséine. La nature lui a destiné le lait de sa mère. Or, le lait de femme n'est pas à caséinates, ni à caséine : il contient des albuminoïdes spéciaux, une galactozymase fonctionnellement très différente de celle des animaux, une matière extractive également très spéciale, des globules laiteux et des microzymas qui lui sont particuliers et, enfin, trois fois moins de phosphates et de sels minéraux que les laits de vache, de chèvre et d'ânesse. Or, la coction ne rend pas ces laits semblables à celui de la femme. Obliger le nouveau-né à prendre pour aliment quelque chose de si différent du lait de sa mère, c'est soumettre son délicat organisme à un travail contre-nature.

7° Les propriétés des microzymas laiteux, des microzymas des organismes vivants en général, ont fourni la solution par la négative, mais la solution définitive de la vieille question des générations spontanées. Quand Needham reprochait à Spallanzani, et Pouchet à M. Pasteur, de chauffer les matériaux de leurs infusions, macérations et décoctions, qu'ils altéraient ainsi, détruisaient les *facultés génésiques*, la *force végétative* de la matière organique, ils avaient raison lorsqu'il s'agissait des *matières organiques au sens physiologique*, puisque des microzymas, ceux du lait par exemple, peuvent résister à des températures supérieures à 100°, tandis que d'autres n'y résistent pas. C'est ainsi que la théorie microzymienne, dont le point de départ a été l'étude des altérations spontanées du lait, explique pourquoi des vibrioniens peuvent apparaître à même le lait, malgré la coction et les agents antiseptiques.

Avant mes recherches, on n'avait aucune idée de ces choses, de même qu'on n'en avait aucune de ce que sont essentiellement les *germes* de l'air, dont l'existence était restée hypothétique jusqu'à mes recherches sur l'interversion, regardée comme spontanée, de la dissolution aqueuse du sucre de canne. Lorsque les microzymas eurent été découverts et que j'eus fait voir qu'ils étaient ce que leur nom désigne clairement, c'est-à-dire des ferments, et qu'ils sont ce qui, par évolution, devient vibrionien, on finit par apercevoir les plus visibles et, en Allemagne, on les nomma *micrococcus* ; *microcoques*, puis *germes*, puis *microbes* en France. On en fit des espèces et des espèces différentes de leurs formes évolutives diverses. C'est ainsi qu'un microzyma étant appelé *microcoque*, le microzyma en 8 devint un *diplocoque* ; il y eut ainsi des

staphylocoques, des *streptocoques*, etc., autant d'espèces auxquelles on supposa des *germes* particuliers, toujours venus de l'air, de la même manière qu'au temps où les bactéries, étant supposées animales, on leur cherchait des œufs et, depuis qu'on les suppose végétales, on leur cherche des spores ; si bien que tantôt un *microzyma* est appelé microcoque, tantôt *germe* et *spore*. Ce travail sur les altérations spontanées du lait fait assez voir l'inanité de ces suppositions.

Les expériences dont ce mémoire contient l'exposé ont été commencées, quant aux *germes* de l'air, en 1856, à l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg ; quant au lait, en 1858, à la Faculté de médecine de Montpellier, et poursuivies depuis 1888 et achevées au laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des sciences de Paris.

N° 58. — Sur la réaction de Schiff ; par M. G. URBAIN.

On considère généralement la recoloration par les aldéhydes de la fuschine décolorée par l'acide sulfureux comme résultant de la régénération de la fuschine.

En réalité, il se forme dans ces conditions des produits de condensation entre les aldéhydes et la rosaniline, composés que l'acide sulfureux ne décolore pas. Ce qui caractérise ces composés est leur propriété de virer au bleu par addition d'acide chlorhydrique.

Avec l'aldéhyde éthylique, on obtient aussi le bleu décrit par M. Lauth. On voit donc qu'il est illusoire de décolorer exactement la dissolution de fuschine par la quantité juste nécessaire d'acide sulfureux.

Avec les aldéhydes polymérisées, la réaction n'est sensible que dans les limites de la dissociation des polymères.

La démonstration la plus nette de la théorie de cette réaction consiste à opérer sur de la fuschine décolorée par l'acide chlorhydrique.

On obtient du jour au lendemain une coloration bleue intense. Quoique je n'aie trouvé nulle part la théorie de cette réaction, il semble qu'elle paraissait bien être telle que je la présente dans l'esprit de M. Caro ; car, dans une note très courte (1), M. V. Meyer dit que M. Caro a obtenu avec la fuschine et le chloral un produit de condensation violet rouge qu'il n'a pu obtenir avec l'hydrate de chloral.

Cette réaction est assez difficile à mettre en évidence à cause

(1) *Ber.*, t. 3, II, p. 2343.

de la facilité avec laquelle le chloral s'hydrate. Voici comme il importe d'opérer. On verse dans un tube à essais quelques gouttes du réactif de Schiff, puis de l'éther.

On ajoute alors quelques gouttes de chloral et l'on agite. La matière colorante violette se rassemble dans l'éther.

On n'obtient rien de pareil avec le chloral hydraté.

N° 59. — Azurage des farines par le bleu d'aniline. Comment on peut le reconnaître ; par M. C. VIOLETTE.

Les farines de gruau fournissent un pain très apprécié des consommateurs, malgré sa nuance jaunâtre. Les boulangers attribuant à ces farines d'autant plus de valeur qu'elles fournissent un pain moins coloré, certains fariniers ont eu l'idée d'ajouter aux farines, pendant le blutage, une minime quantité de bleu d'aniline soluble en poudre impalpable. En se dissolvant pendant le travail de la panification, ce bleu vient détruire l'effet de la nuance jaune par la superposition d'une couleur complémentaire.

Cette manœuvre serait restée inaperçue si quelques grains n'ayant pas le temps de se dissoudre ne formaient des taches bleues qui se montrent dans le pain après cuisson. Cet accident que le consommateur attribue à la présence du sulfate de cuivre, le rend perplexe et le détermine à changer de fournisseur.

En présence des difficultés que présenterait l'analyse du pain, le chimiste examine les farines, et la première idée qui lui vient à l'esprit est d'avoir recours au microscope. Mais les grains excessivement petits de bleu sont trop peu nombreux pour qu'ils soient pratiquement décelables au moyen de cet instrument. Heureusement on peut les faire apparaître par un moyen très simple à la portée de tout le monde et permettant au boulanger de faire lui-même l'essai de la farine. On introduit dans une assiette à fond plat une légère couche d'eau, de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, par exemple, au-dessus de laquelle on place une feuille de papier à filtrer que l'on saupoudre de la farine suspecte. Si cette dernière renferme du bleu, on voit bientôt apparaître de petits points noirs qui ne tardent pas à grossir et à se transformer en taches circulaires de quelques millimètres de diamètre, d'un beau bleu plus foncé au centre. Cette apparence est due à ce que la farine étant simplement humectée, la couleur dissoute s'y diffuse par place sans pouvoir s'étendre dans la masse.

Espérons qu'il aura suffi de signaler cette supercherie pour l'empêcher de se reproduire.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les équivalents chimiques; MARQFOY (*C. R.*, t. 121, p. 591). — *Les équivalents actuels de la chimie sont les nombres premiers compris dans la série naturelle des nombres entiers de 1 à 300; telle est la loi que l'auteur présente comme le résultat de ses recherches, et dans le tableau qu'il donne, les équivalents actuels sont, bien entendu, doublés ou dédoublés, triplés ou détriplés.*

Comme conclusion à ce tableau, trop développé pour être reproduit ici, citons seulement la récapitulation suivante :

Nombre de nombres premiers qui existent dans les 300 premiers nombres entiers.....	63
	<u> </u>
Nombre de corps simples admis dans la chimie actuelle.....	75
	<u> </u>
Nombre de corps dont les équivalents ou poids atomiques actuels de la chimie sont des nombres premiers, des multiples de nombres premiers ou des sous-multiples de nombres premiers.....	22
Nombre de corps qui le sont à moins de 1/100 ^e près.....	35
	<u> </u>
— — — de 2/100 ^e près.....	6
— — — de 3/100 ^e près.....	1
	<u> </u>
	64
Corps soumis à discussion.....	2
Corps non classés.....	9
	<u> </u>
	75

M. Marqfoy ajoute qu'il a établi la théorie constitutive des corps, basée sur l'unité de la matière.

Il introduit dans la considération des volumes l'élément *porosité*. Il arrive ainsi, dit-il, à combattre la loi de Dulong et Petit et l'hypothèse d'Avogadro.

Il ajoute qu'il a trouvé la loi suivante : *La chaleur spécifique multipliée par la densité égale la porosité*, la porosité de l'hydrogène, aux conditions de température et de pression où l'on se trouve, étant prise pour unité.

P. ADAM.

Préparation et propriétés du protosulfure de chrome cristallisé; A. MOURLOT (*C. R.*, t. 121, p. 949). — M. Moissan a

obtenu du protosulfure de chrome en faisant agir l'acide sulfhydrique sur le chlorure chromeux et a signalé la formation d'un sulfure de chrome par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chrome métallique.

L'auteur a vérifié que dans ce cas c'est bien le protosulfure qui se forme.

On peut préparer ce corps en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré pur et sec sur du chrome métallique, porté à la plus haute température que peut fournir un four à réverbère alimenté au coke; 100 grammes de chrome, exigent, pour se sulfurer complètement, six à huit heures de chauffe dans un courant régulier de gaz sulfhydrique.

Par ce procédé, on obtient le protosulfure sous la forme d'une masse métallique, à texture cristalline, se pulvérisant facilement en donnant une poudre noire. Si l'on opère au four électrique à tube la fusion de ce produit, il se fluidifie complètement et, par refroidissement, on obtient un culot présentant une cassure nettement cristalline et des géodes tapissées d'aiguilles prismatiques.

Avec un courant de 50 volts et de 900 ampères, il suffit d'une chauffe de trois à quatre minutes; il est important de ne pas maintenir plus longtemps la fusion au contact du charbon, car le sulfure subirait une réduction partielle.

Le sulfure cristallisé a une densité égale à 4,08 il raye assez facilement le quartz.

Le fluor ne l'attaque pas à froid; au rouge naissant, il se produit une vive incandescence. Le chlore attaque le sulfure de chrome cristallisé vers 340° en produisant du sesquichlorure de chrome ainsi que du chlorure de soufre. Le brome réagit à une température plus élevée et donne du bromure chromique; dans les mêmes conditions l'iode est sans action.

L'action de l'oxygène est très vive; il se produit, dès le rouge sombre, du sesquioxyde de chrome, du sulfate de sesquioxyde et de l'acide sulfureux.

L'acide fluorhydrique gazeux fournit du fluorure chromeux à froid; si l'on chauffe légèrement, il se produit une vive incandescence. Le gaz chlorhydrique ne réagit qu'au rouge vif, en produisant du chlorure chromeux.

L'acide sulfurique ne réagit pas à froid; si l'on chauffe légèrement, l'attaque est très vive, avec production de soufre, de gaz sulfureux et de sulfate de sesquioxyde.

L'acide nitrique et l'eau régale attaquent complètement le sulfure de chrome cristallisé à la température ordinaire en donnant de

l'acide sulfurique et de l'azotate chromique; il suffit d'élever un peu la température pour que l'attaque devienne très vive.

La vapeur d'eau ne réagit qu'au rouge vif; il y a production de sesquioxyde de chrome non cristallisé et dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les oxydants énergiques : chlorate de potassium, bioxyde de plomb, nitrate de potassium, attaquent facilement le sulfure de chrome cristallisé; en chauffant légèrement, on détermine l'incandescence.

Par fusion avec la potasse, on obtient un chromate et un sulfate solubles.

Les carbonates alcalins agissent différemment suivant la température; au point de fusion du mélange, il se fait du sesquioxyde de chrome, du sulfure de potassium et du sulfate double. Si l'on élève la température, il se produit du chromate de potassium.

Les réducteurs agissent difficilement, à 1200° l'hydrogène ne donne pas trace de réduction. Au four électrique, le carbone donne des fontes de chrome plus ou moins sulfurées. P. ADAM.

Analyse de l'émeraude; P. LEBEAU (*C. R.*, t. 421, p. 601). — L'émeraude de Limoges, triée avec soin et pulvérisée, a montré à l'analyse quelques éléments qui n'y avaient pas encore été signalés, notamment le manganèse, l'acide phosphorique, l'acide titanique et le fluor libre.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	I.	II.
Perte au rouge	1.46	1.41
Silice	66.06	65.80
Alumine	16.10	16.40
Glucine	14.33	14.21
Oxyde de fer Fe^2O^3	1.20	0.90
Oxyde de manganèse Mn^2O^3	0.43	0.11
Magnésio	0.55	0.81
Chaux	0.17	0.14
Acide phosphorique	0.11	0.09
Alcalis (sulfates 0.16)	"	"
Acide titanique	traces	traces
	100.11	99.67

P. ADAM.

Dosage de l'acide carbonique libre et de l'acide carbonique combiné dans les eaux bicarbonatées; G. MEILLÈRE [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 3, p. 6]. — L'acide carbonique peut exister dans les eaux sous forme de carbonate, de bicarbonate ou de gaz

dissous. L'évaporation ne donne pas de bons résultats, même pour les carbonates, car le carbonate de magnésium se dissocie, et il peut se former des sesqui-carbonates. L'emploi du vide est pénible, compliqué, et même inutilisable dans le cas des eaux très gazeuses.

Le dosage de l'alcalinité par une liqueur normale acide en présence de tropéoline, donne la teneur en acide carbonique des carbonates neutres. L'acide carbonique total peut être déterminé au moyen de l'eau de baryte. On précipite l'eau minérale par un volume connu d'eau de baryte, on filtre, et, sur une partie de la liqueur filtrée, on dose l'alcalinité par une liqueur titrée normale.

Quand l'eau est faiblement gazeuse, on peut la verser simplement dans un volume connu d'eau de baryte.

Quand la dose d'acide libre dépasse 1^{er}, 50, il faut employer un procédé qui permette d'opérer sur la totalité de la bouteille, parce que les premières parties enlevées seraient plus gazeuses que les dernières. On l'extrait alors, en introduisant dans le bouchon un foret à tige creuse et à tête de siphon; l'eau est conduite par un tube en caoutchouc au fond de l'éprouvette contenant la baryte. La majeure partie de l'eau étant ainsi évacuée par la seule pression du gaz, on enlève presque complètement le bouchon, on renverse la bouteille, on plonge le goulot dans l'eau de baryte, puis on fait couler peu à peu le reste de l'eau minérale. Finalement on rince la bouteille à l'eau de baryte.

P. ADAM.

Dérivés potassiques peroxydés de la benzoquinone; Ch. ASTRE (*C. R.*, t. 121, p. 559). — Dans un autre mémoire, l'auteur a fait connaître les composés potassiques quinonhydriques et quinoniques, corps très instables et s'altérant à l'air avec la plus grande facilité.

L'altérabilité de ces dérivés l'a conduit à étudier les produits ultimes de cette oxydation.

Dérivé bipotassique peroxydé de la benzoquinone $C^6K^2O^6$. — On ajoute de la benzoquinone, en solution dans l'alcool absolu, à une solution alcoolique de potasse, cette dernière étant employée en quantité un peu supérieure à celle théoriquement nécessaire pour former le dérivé bipotassique (3 mol. de potasse environ pour 1 mol de quinone). Le mélange s'échauffe et se colore en brun foncé.

La liqueur, chauffée au bain-marie à 70-75°, est traitée par un courant d'oxygène pur et sec, que l'on maintient tant qu'il y a absorption gazeuse, de manière à assurer la saturation complète du dérivé potassique formé; huit à dix heures suffisent pour obtenir ce résultat.

On observe, dans cette opération, la formation d'un produit noirâtre, cristallin, très hygrosopique. L'eau le dissout très facilement en le dissociant.

On le recueille sur un filtre et le tout, essoré sur des plaques poreuses, est séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Il faut éviter les lavages à l'alcool, qui entraîneraient une dissociation partielle du produit.

Le corps ainsi obtenu est anhydre. L'analyse en centièmes montre qu'il répond à la composition du dérivé bipotassique peroxydé $C^6K^2O^6$.

Un excès de potasse donne le même produit, et il a été impossible d'obtenir un produit de substitution d'un ordre plus élevé; la benzoquinone ne renferme donc que 2 atomes d'hydrogène remplaçables par un métal.

Dérivé monopotassique peroxydé de la benzoquinone C^6KHO^6 .
— (a) Ce dérivé quinonique peut être obtenu en dissociant par l'eau la quinone bipotassique peroxydée.

A cet effet, on dissout dans l'eau le dérivé bipotassique peroxydé et, après dissolution complète, on ajoute de l'alcool concentré en quantité suffisante pour porter à 70° environ le titre alcoolique de la liqueur. On détermine ainsi la formation d'un précipité noir, lequel est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool à 70° et desséché.

(b) Pour obtenir directement le dérivé monopotassique peroxydé de la benzoquinone, on ajoute, par petites portions et en agitant, de la benzoquinone à une solution aqueuse étendue de potasse, cette dernière étant employée en quantité un peu supérieure à celle qu'exige la théorie.

La liqueur, colorée en brun foncé, chauffée à 80°, est traitée par un courant d'oxygène privé d'acide carbonique. Quand l'absorption ne se fait plus, on ajoute de l'alcool concentré en quantité suffisante pour porter à 70° le titre alcoolique. On obtient un précipité noir qu'on traite comme ci-dessus.

Action de l'oxygène sur une solution potassique d'hydroquinone.
— De l'hydroquinone, dissoute dans l'alcool absolu, est mélangée à une solution alcoolique de potasse, dans les proportions de 3 molécules de potasse pour 1 d'hydroquinone.

La liqueur est traitée, à 75°, jusqu'à refus par l'oxygène pur et sec. On obtient ainsi le composé $C^6K^2O^6$.

Les solutions des dérivés potassiques peroxydés de la benzoquinone, traitées par un acide, donnent un précipité noir, encore à l'étude.

P. ADAM.

Sur l'ozotoluène; Adolphe RENARD; (C. R., t. 121, p. 651). — Le toluène pur, soumis à l'action de l'ozone, donne un produit explosif, l'ozotoluène, analogue à l'ozobenzène (t. 13, p. 940).

Lorsqu'on opère avec du toluène pur du commerce, on obtient d'abord une masse noire goudronneuse, non explosive et acide. Pour obtenir du toluène pur, après avoir soumis le carbure à l'action de l'ozone pendant dix à douze heures et l'avoir séparé de la matière noire qui s'est formée, on le lave à la soude et on le rectifie. Soumis alors de nouveau à l'action de l'ozone, il donne de l'ozotoluène sous la forme d'une masse blanche, translucide, d'aspect gélatineux, qui, après évaporation du toluène en excès dans un courant d'air sec, devient blanche et opaque. Son mode de préparation est, du reste, identique à celui de la préparation de l'ozobenzène, mais à la condition d'opérer à une plus basse température, vers 0°, car dès +8° ou +10°, il commence à se décomposer.

Préparé à 0°, il se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe; la moindre trace d'humidité le décompose. Dans l'air sec, à la température ordinaire, il s'altère, devient poisseux et acide. Il détone par la chaleur ou le choc, mais moins facilement que l'ozobenzène. Mis en contact avec de la potasse concentrée, il décrépité vivement mais ne produit pas d'explosion, comme l'ozobenzène, au contact de l'ammoniaque ou de l'acide sulfurique concentré. L'eau le décompose avec élévation de température; il se dégage un peu d'acide carbonique et la liqueur renferme de l'acide benzoïque et de l'acide formique. Cette formation d'acide benzoïque démontre bien que, dans l'ozotoluène, le noyau benzénique est resté intact. Les mêmes produits de sa décomposition prennent naissance lorsqu'on soumet le toluène pur à l'action de l'ozone en présence d'eau. L'analyse de l'ozobenzène conduit à la formule $C^7H^6O^6$, ce qui en fait l'homologue supérieur de l'ozobenzène $C^6H^6O^6$, dont il partage du reste toutes les propriétés.

Avec le xylène pur (orthoxyène), on obtient également, par l'action de l'ozone à 0°, un produit blanc explosif, en tout comparable à l'ozotoluène et à l'ozobenzène.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Conférences de chimie faites au laboratoire de M. Friedel.

M. Carré vient de publier le quatrième volume des conférences que les habitués du laboratoire de M. Friedel ont la bonne fortune

d'entendre tous les quinze jours. On sait que le but de ces conférences est de traiter toutes les questions de chimie présentant un réel intérêt d'actualité.

Chaque conférencier expose un sujet que ses travaux de laboratoire ou la direction de ses études lui ont rendu familier. C'est ainsi que le lecteur sera mis au courant des idées nouvelles concernant l'isomorphisme et le polymorphisme par M. Wyruboff, de la régénération du soufre dans l'industrie par M. Charles Combes, de la théorie des corps tautomères par M. Lespieau. La question des Azols, celle des solutions sont traitées avec autant d'érudition que de clarté, la première par M. Moureu, la seconde par M. Charpy.

Les applications de la stéréochimie aux composés du carbone et de l'azote, à l'étude des réactions internes entre les radicaux éloignés d'une même molécule sont développées et critiquées par MM. Freundler, A. Werner et Thomas avec l'autorité que leur donnent des recherches personnelles qui ont contribué, dans une notable mesure, à l'avancement de ces questions.

M. Engel établit et apprécie les formules de Thomsen sur la chaleur de combustion des carbures. Cette importante conférence, comme celles de M. Leduc, sur les volumes moléculaires, de M. Bourquelot, sur le maltose et le tréhalose, de M. Béhal, sur la créosote, de M. Griner, sur l'isomérisation des corps en C^6 , de M. Grimbart, sur la fermentation du bacillus orthobutylicus, de M. Meillère enfin, sur la vératrine, montrent que l'on a fréquemment, au laboratoire de M. Friedel, le plaisir d'entendre exposer par leurs auteurs des recherches originales du plus vif intérêt.

Résumé d'un grand nombre de brochures et de mémoires, ce nouveau fascicule de conférences pourra épargner à ses lecteurs de longues recherches bibliographiques, tout en leur faisant connaître, par surcroît, des appréciations intéressantes sur les travaux qui y sont exposés.

A. DESGREZ.

La chimie des matières colorantes artificielles; par A. SEYEWETZ et P. SISLEY.

L'essor de la chimie synthétique s'est révélé dans le domaine des matières colorantes plus que dans toute autre partie de la chimie organique. L'intérêt industriel, qui s'attache à cette catégorie de recherches, devait en effet attirer tout particulièrement l'attention des hommes de laboratoire. De là, depuis la découverte de la fuchsine en 1859, l'éclosion de toute une chimie spéciale qui s'enrichit chaque jour d'une forêt de faits nouveaux toujours intéressants sinon toujours importants.

Comme il arrive dans une science qui marche vite, on constate à chaque étape de son évolution que des chimistes se préoccupent

de la mise au point des découvertes et publient un ouvrage donnant l'état actuel du progrès au moment de la publication.

En Allemagne on peut constater cette utile préoccupation dans divers ouvrages. En France le zèle a été moins grand.

Le livre dont MM. A. Seyewetz et P. Sisley viennent d'enrichir notre littérature scientifique comble cette lacune. Ces jeunes savants attachés, le premier à l'industrie et à notre Faculté des sciences, le second à une de nos maisons importantes de teinture, étaient admirablement préparés par leurs études spéciales à l'exécution d'une œuvre solide et sérieuse.

Leur *Chimie des matières colorantes artificielles* n'est pas un compendium indigeste, vaste compilation de tous les faits observés, de toutes les couleurs nées dans le ballon du chimiste. Les auteurs ont pris soin d'élaguer les pousses touffues et inutiles, pour laisser un tronc vigoureux couronné de branches maîtresses.

Nous trouvons à la base de cet excellent ouvrage toutes les considérations générales théoriques se rattachant particulièrement aux principes colorants, l'étude de la relation du pouvoir colorant avec la constitution des corps, une discussion méthodique sur les diverses théories de la teinture, une classification des couleurs en harmonie avec l'état actuel de la science. Dans chaque classe de colorants figurent des tableaux descriptifs des principaux corps, avec le nom commercial et scientifique, le mode d'obtention, puis le mode d'emploi en teinture, les falsifications, enfin les moyens de reconnaître tel colorant sur la fibre teinte.

Ajoutons dans chaque série l'étude d'un type fondamental, servant de guide comme procédé général de préparation.

Le souci de la concision aussi bien que de l'exactitude, la clarté de l'exposition aussi bien que la conception d'un plan très méthodique et très simple, telles sont les qualités maîtresses de ce livre dont je félicite sincèrement les auteurs (1).

Ils ont fait œuvre utile pour le teinturier qui veut raisonner son industrie, rompre avec la routine et faire des tentatives de nouvelles applications; ils ont fait œuvre utile pour les chimistes en général, qui ont souci d'avoir des clartés de cette chimie si vaste et si intéressante des *colorants artificiels*.

Comme président de la Société d'agriculture, sciences et industrie de Lyon, j'ai pu apprécier ces dernières années les connaissances solides de MM. A. Seyewetz et P. Sisley qui sans aucun doute les préparaient à une tentative audacieuse. Il faut convenir que l'exécution de cet excellent livre n'a déjoué aucune espérance.

P. CAZENEUVE.

(1) Ce livre, par fascicules, portera en tête de chaque page à gauche la date de la composition, date pour laquelle les auteurs ont tenu compte de toutes les données de la littérature comme dans le Beilstein.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 13 mars 1896.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Les deux derniers procès-verbaux sont mis aux voix et adoptés.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. CHENAL, place de la Sorbonne, à Paris, présenté par MM. CHOAY et BÉHAL ;

M. CHARPY, docteur ès-sciences, 16 *bis*, boulevard Morland, présenté par MM. MOISSAN et CARNOT ;

M. LEBEAU, préparateur à l'Ecole de pharmacie, 6, boulevard du Port-Royal, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. DEFACQZ, préparateur à l'École de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. DUFAU, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 48, rue des Abbesses, Paris, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. BAUGÉ, rue Charlot, 23, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. BOUDOUARD, 34, rue Monge, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et RIBAN ;

M. HÉLIER, rue Claude-Bernard, 55, présenté par MM. MOISSAN et A. GAUTIER ;

M. le D^r ARNAUD, 4, rue de Sèze, présenté par MM. CHASSEVANT et FIQUET.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. GUINCHANT (Joseph), agrégé des sciences physiques, Grande-Rue, Ville-Vieille, à Nancy, présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

M. le D^r MARCOURT, médecin de la marine, à Diego-Suarez (Madagascar), présenté par MM. BLAREZ et DENIGÈS.

M. MOISSAN présente à la Société le livre de M. Béhal, intitulé : *Traité de chimie organique d'après les théories nouvelles*; il en fait l'éloge en quelques mots.

M. MAUMENÉ. Le carbure de manganèse, dont M. Moissan vient de faire l'étude et dont il a cru pouvoir confirmer la formule donnée par MM. Troost et Hautefeuille, CMn^3 , n'a pas cette formule, mais $\text{CMn}^{3.27}$ qui donne :

C.....	1	6	6.25	au lieu de	6.78
Mn.....	15	90	93.75		93.22
	16	96	100.00		100.00

M. Maumené donne les preuves suivantes :

1° Les nombres 1 et 15 sont en un des rapports de la Loi de mélange ;

2° L'une des analyses de M. Moissan, qui sont toutes en chance de perte, a donné :

Mn..... 93.51

or, on a :

$$93.75 - 93.51 = + 0.24$$

$$93.22 - 93.51 = - 0.29$$

la différence est, *comme toujours*, en faveur de la Loi.

3° La densité s'accorde avec la formule $\text{Mn}^{3.27}$. On a (d'après la densité du graphite) :

Pour CMn^3 $d = 6.797$

Pour $\text{CMn}^{3.27}$ $d = 6.876$

M. Moissan a eu..... $d = 6.89$

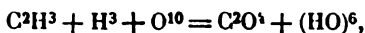
Y a-t-il contraction ou dilatation, comme on croit l'observer dans les cas de ce genre ? M. Maumené le nie. Ces contractions ou dilatations sont déduites des formules *trop simples* admises à tort. En calculant, d'après les formules de la Loi Maumené, ces contractions ou dilatations sont toujours fortement diminuées ou même disparaissent ;

4° L'action de l'eau n'est pas :

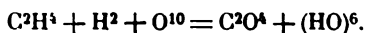


c'est une action de *contact* $\text{CMn}^{3.27} + (\text{HO})^{1.55}$ qui ne peut donner que de l'hydrogène d'abord et, en deuxième action, un mélange de CH^3 et C^3H^4 , dont M. Maumené donne le calcul.

La combustion eudiométrique ne peut établir de différence entre



ou



Il faudrait une analyse qualitative par Br ou par l'alcool.

M. Moissan affirme avoir fait cette analyse (sans en avoir parlé). S'il n'a pas reconnu C^2H^3 , M. Maumené déclare avec la plus profonde conviction que M. Moissan est resté dans l'erreur.

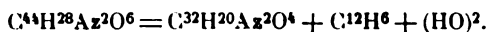
M. Maumené considère à son tour une action de l'aniline, où se trouve une preuve des vains efforts de la chimie classique pour connaître, même approximativement, les actions chimiques.

MM. Friedel et A. Combes ont fait cette étude (action de l'acide camphorique ou anhydre) et en ont rendu compte de la façon la plus obscure.

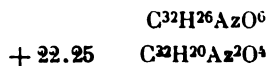
Ils ont cru produire un composé unique et avaient réellement un mélange de deux corps :



Ce dernier corps n'a pas été *retenu* par les deux auteurs, qui ont chauffé à 180-200°, croyant l'action possible seulement à cette température, alors qu'ils produisaient la destruction :



Leur analyse s'accorde mieux avec le mélange :



Ils ont méconnu le premier corps et sont ainsi restés dans l'ignorance absolue des faits vrais et de la seule interprétation certaine de l'action entière.

M. VALEUR fait une communication préliminaire. Il a étudié l'action de la potasse alcoolique et de l'éthylate de sodium sur le tétraiodoéthène (diiodoforme). Le premier de ces réactifs fournit du triéthoxyiodoéthène, corps liquide cristallisant dans le chlorure de méthyle. Par l'action du second, on obtient du diiodoéthine.

M. GAUTIER annonce qu'un de ses élèves, M. Arnaud, étudie le même sujet, en particulier l'action de l'acétate d'argent sur le diiodoforme.

M. Armand GAUTIER, en son nom et au nom de M. H. Hélier, commence la publication des longues recherches qu'ils ont entreprises sur les conditions qui règlent et limitent les combinaisons des corps.

Après avoir fait remarquer que les gaz seuls permettent d'étudier ces conditions, de les rendre successivement constantes et de les mesurer, ils font connaître les résultats relatifs à la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène.

Le mélange tonnant passait à travers un tube rempli de baguettes de porcelaine vernissées, maintenu à température constante. On pouvait, en faisant circuler ce mélange bien sec un temps suffisant, et grâce à la continuité du phénomène, reconnaître la température où commence la réaction et mesurer les plus petites quantités d'eau formées lorsque varient les temps de chauffe et les températures.

Ils ont trouvé ainsi que l'eau commence à se former à 180°, que la quantité formée est mesurable à 200° et que l'explosion ne se produit que très au-dessus du rouge, à 840°, dans la condition de température constante où ils opéraient.

Au point de vue de l'influence du temps de chauffe, si l'on prend comme constante une température déterminée, par exemple 300°, et qu'on mesure les quantités d'eau qui se forment de seconde en seconde, on observe que, dans les treize premières secondes, la quantité d'eau croît proportionnellement au temps; que de la treizième à la seizième seconde, elle augmente très rapidement et qu'elle atteint, après dix-sept secondes, le maximum de 38 parties d'eau p. 1000 de mélange tonnant chauffé à 300°, et cela quel que soit le temps de chauffe.

Les mêmes phénomènes se produisent à chaque température et se renouvellent avec la plupart des autres gaz.

Il s'ensuit que l'on peut dire que, à température maintenue constante, le produit de la combinaison de deux gaz limite ou refrène, dans une très large mesure, la tendance de ces gaz à se combiner.

Ces limites de combinaison s'élèvent avec les températures. Elles sont indépendantes des phénomènes ordinaires de la dissociation qui n'a pas lieu à ces températures.

M. RIBAN, à l'occasion de la communication de MM. A. Gautier et Hélier, annonce qu'il a fait autrefois un certain nombre d'expériences montrant avec quelle facilité l'hydrogène s'unit à basse température à l'oxygène des oxydes métalliques avec mise à nu du métal. C'est ainsi que dès la température de 170°, en vase clos,

l'hydrogène réduit l'oxydure de cuivre Cu_2O et l'oxyde CuO à l'état métallique. Il agit de même sur l'oxyde jaune de mercure et, pour ce dernier, la réduction commence déjà à 150° . Le nitrate d'argent en solution est complètement transformé à 175° en argent métallique et oxyde azotique AzO .

M. Riban avait déjà mentionné l'action de l'hydrogène sur les oxydes de cuivre à basse température dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (t. 93, p. 1084).

M. A. GRANGER décrit un sulfophosphure d'étain cristallisé, obtenu en faisant réagir le phosphore sur le sulfure stannique. Il décrit également une méthode d'analyse permettant de séparer l'étain des acides sulfurique et phosphorique.

M. BÉHAL, après avoir rappelé que M. Guerbet a transformé l'isocampholène en hexahydropseudocumène sous l'influence de l'acide iodhydrique, s'est proposé de voir si l'isocampholène n'avait pas subi de transformation moléculaire sous l'influence du réactif. Pour cela, il a oxydé le carbure au moyen de l'acide nitrique. L'oxydation très nette a fourni surtout du diméthyl-2.2-butanedioïque et un acide à saveur amère, peu soluble dans l'eau, fusible à $135-136^\circ$ et répondant sensiblement à la formule $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^5$. Chauffé à 190° , cet acide perd de l'acide carbonique, donne un anhydride liquide qui, au contact de l'eau, régénère un acide fusible à 160° , répondant sensiblement à la formule $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^4$.

L'auteur se propose d'étudier ces deux acides.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 60. — Action du peroxyde d'azote et de l'air sur le chlorure de bismuth ; par M. V. THOMAS.

L'action du peroxyde d'azote a été mentionnée par M. Besson comme donnant à froid un composé contenant des vapeurs nitreuses et décomposable par l'eau.

Du trichlorure de bismuth, préparé par l'action du chlore sur le bismuth légèrement chauffé, a été recueilli dans un flacon soigneusement desséché. On y faisait le vide pendant un certain temps pour débarrasser le chlorure de bismuth de l'excès de chlore

qu'il pouvait contenir. Ensuite, un poids déterminé de substance fut placé dans une nacelle qu'on introduisait dans un tube de verre parcouru par un courant de peroxyde d'azote. Ce gaz provenait de la calcination d'azotate de plomb bien desséché et traversait, en outre, une longue colonne de chlorure de calcium renfermant une petite quantité de chaux vive. Dans ces conditions, en opérant à température ordinaire, après très peu de temps, le chlorure de bismuth se colore en jaune, en absorbant du peroxyde d'azote. Cette absorption est assez rapide pour pouvoir déterminer synthétiquement la formule du composé. Je rapporte ici mes résultats d'expérience :

	MATIÈRE.	AUGMENTATION DE POIDS.	COMPOSITION CENTÉSIMALE du corps correspondant à l'absorption maxima.
A.....	1,629	Après 6 heures..... 0,211 — 10 — 0,227 — 14 — 0,227	BiCl ³ 86.98 AzO ² 11.72
B.....	1,245	Après 8 — 0,171 — 10 — 0,171	BiCl ³ 87.99 AzO ² 12.01
C.....	1,401	Après absorption com- plète..... 0,198	BiCl ³ 87.55 AzO ² 12.45

La formule BiCl³AzO² correspond à la composition suivante :

BiCl ³	87.20
AzO ²	12.80

Le corps ainsi obtenu est d'un beau jaune, s'altérant très rapidement à l'air en perdant des vapeurs nitreuses, mais inaltérable à l'air sec, comme le sont les métaux nitrés signalés par MM. Sabatier et Penderens. Mis au contact de l'eau, une partie du gaz se dégage; l'autre partie reste emprisonnée au sein de l'oxychlorure de bismuth qui prend naissance par suite de la décomposition du trichlorure. Ce gaz ainsi emprisonné se dissout peu à peu dans l'eau, et on retrouve dans la liqueur, en effet, de notables quantités d'acide azoteux.

Ce composé ainsi formé, et semblant jouir de propriétés analogues à celles des métaux nitrés, réagit en particulier sur les produits organiques. Son action sur le benzène, action sur laquelle j'espère revenir dans la suite, paraît compliquée. Il se forme une masse noirâtre, tandis que le benzène se colore en jaune et laisse déposer de petits cristaux soyeux.

Toute différente est l'action exercée par le peroxyde d'azote à température plus élevée. Le peroxyde d'azote reprend ici son caractère oxydant, et Muir a montré que, dans ce cas, le chlorure de bismuth était transformé en oxychlorure. En opérant à la température de fusion du chlorure de bismuth, il a obtenu une poudre jaune rougeâtre, très bien cristallisée et qu'il est très facile de reproduire. Il la considère comme identique au corps obtenu en chauffant du chlorure de bismuth au contact de l'air dans des conditions déterminées. J'ai repris ses expériences.

Action de l'air. — Le chlorure de bismuth fut placé, comme dans les expériences de Muir, entre deux verres de montre. Mais au lieu « de chauffer à une douce température pendant environ une heure » et de traiter le corps ainsi obtenu par l'eau pour le séparer du trichlorure non attaqué, comme le fait Muir, je maintiens la température voisine de 120° jusqu'à ce que le corps fixe constituant l'oxychlorure ne rougisse plus la teinture bleue de tournesol, lorsqu'on le met en suspension dans l'eau.

Le nouvel oxychlorure est, en effet, insoluble dans l'eau qui n'exerce sur lui aucune action. Il en résulte nettement que la teinture bleue de tournesol indique, en virant au rouge, si l'oxychlorure est mêlé à des traces de trichlorure non attaqué. Je rapporte ici mes résultats d'analyse en II, les nombres de la colonne I étant ceux donnés par Muir :

	I.		II.		
	1.	2.	1.	2.	3.
Bi.....	80.73	81.09	80.14	80.21	80.07
Cl.....	13.39	13.51	13.39	13.49	13.57

Muir a proposé pour ce corps la formule $\text{Bi}^3\text{Cl}^3\text{O}^2$, qui donne :

Bi.....	81.98
Cl.....	13.86

ou plus généralement $\text{Bi}^n\text{Cl}^n\text{O}^{n-1}$ ou n peut prendre toutes les valeurs depuis $n=3$ jusqu'à $n=7$. De plus, il décrit avec grand soin toutes les propriétés du nouveau composé : insoluble et inattaquable par l'eau, comme je l'ai dit plus haut, stable à l'air, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, plus difficilement soluble dans l'acide sulfurique. Chauffé très fortement, il fond en une masse jaune, pâteuse, qui dégage des fumées blanches, mais le résidu contient toujours une grande quantité de chlore. Ces propriétés, comme il est facile de le constater, ne sont autres que celles de l'oxychlorure BiOCl . Du reste, les analyses que j'ai don-

nées précédemment correspondent exactement à cette formule. On a, en effet, calculé pour BiOCl :

Bi.....	80.17
Cl.....	13.66

Action du peroxyde d'azote. — L'action du peroxyde d'azote donne, à température de fusion du trichlorure, le même composé. L'expérience a été faite en mettant le trichlorure dans une nacelle placée dans un tube de verre parcouru par AzO^2 . On s'est assuré que la réaction était terminée au moyen du tournesol, comme dans le cas de l'air. Les analyses ont donné :

	Moyenne.
Bi.....	80.21
Cl.....	13.47

Analyses. — Les analyses ont été faites en dissolvant l'oxy-chlorure dans un mélange d'acide azotique concentré et d'azotate d'argent. Tout le chlore est ainsi précipité et le bismuth reste en solution. Il suffit ensuite de saturer l'excès d'acide dans la liqueur et d'ajouter de l'ammoniaque en quantité suffisante pour précipiter tout le bismuth et empêcher la précipitation de l'argent. Cette méthode donne de très bons résultats et, dans la liqueur filtrée débarrassée de l'argent par l'acide chlorhydrique, un courant d'hydrogène sulfuré ne donne plus qu'une légère coloration marron.

N° 61. — Sur un sulfophosphure d'étain ;
par **M. A. GRANGER.**

Le sulfure stannique, chauffé dans un courant de vapeur de phosphore, se transforme en une matière grise dont l'aspect et l'éclat rappellent l'oligiste micacé des volcans; en même temps il se produit du sulfure de phosphore liquide. Le corps ainsi formé retient encore du soufre combiné, ce n'est pas un phosphure mais bien un sulfophosphure d'étain.

Pour préparer ce sulfophosphure, on place dans un tube de verre vert deux nacelles, contenant l'une du sulfure stannique et l'autre du phosphore rouge, on fait passer un courant lent de gaz carbonique et on chauffe progressivement en ayant soin de ne pas atteindre le ramollissement du verre. Si l'on dépasse ce point on détruit ce composé et l'on trouve une masse noire, non cristallisée, de composition variable.

Le sulfophosphure d'étain est décomposable par la chaleur et s'oxyde quand on le chauffe au contact de l'air. Il ne se dissout

pas dans les acides chlorhydrique et azotique ni dans l'eau régale. Il s'attaque facilement quand on le chauffe dans un courant de chlore ou de brome. On le dissout aisément en l'agitant, après l'avoir réduit en poudre fine, avec une solution de potasse ou de soude dans laquelle on fait arriver du chlore et du brome.

L'analyse de ce composé permet de lui attribuer la formule $\text{Sn}^3\text{S}^2\text{P}$ ou $\text{SnP} \cdot 2\text{SnS}$.

	Trouvé.	Calculé.
Soufre	13.57 %	14.25 %
Phosphore.....	7.06	6.90
Étain.....	79.95	78.85

L'excès d'étain et de phosphore s'expliquent par la difficulté de préparer un corps absolument pur et par la délicatesse des méthodes analytiques.

L'analyse de ce corps est assez pénible et j'ai dû faire un assez grand nombre d'essais non couronnés de succès avec toutes les méthodes de séparation indiquées dans les traités d'analyse. Voici la méthode à laquelle je me suis arrêté : le corps pulvérisé et passé au tamis est dissous dans une solution de potasse à laquelle on ajoute du brome goutte à goutte ; on doit avoir mis assez d'alcali pour obtenir une liqueur limpide et une attaque complète. On évapore à sec après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique et on reprend par une petite quantité d'eau, pour dissoudre dans le moins de liquide possible. On ajoute à la liqueur 6 grammes d'oxalate d'ammonium, on chauffe pour effectuer la dissolution, on étend à environ 150 centimètres cubes et on laisse refroidir.

La séparation de l'étain se fait par l'électrolyse, on introduit le liquide dans une capsule de platine servant de cathode et on fait passer un courant d'au moins 1 ampère (avec le dispositif de Classen). L'étain se dépose lentement et adhère fortement à la capsule ; il est brillant avec un courant faible, terne avec un courant fort. A la fin de l'électrolyse, on augmente l'intensité du courant. Il faut éviter pour obtenir de bons résultats d'introduire trop de sels potassiques dans la liqueur, leur présence gêne l'électrolyse pour laquelle il faut alors employer des courants plus énergiques.

La liqueur qui a déposé l'étain est évaporée à sec ; on ajoute alors assez d'eau pour dissoudre et on ajoute du brome en excès. On chasse l'excès de brome par l'ébullition et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On filtre et on dose l'acide sulfurique dans le liquide restant.

Quelques auteurs indiquent la séparation de l'acide phosphorique

et de l'acide sulfurique comme pouvant s'effectuer en précipitant d'abord l'acide sulfurique et dosant ensuite l'acide phosphorique. Je n'ai jamais obtenu de résultats satisfaisants en opérant de cette manière.

J'ai essayé sans résultat d'obtenir d'autres composés avec les sulfures d'antimoine, de cadmium, d'or, d'argent et de plomb.

N° 62. — Recherches expérimentales sur les butanol-2-oïques (α -oxybutyrique) actifs ; par MM. Ph. A. GUYE et Ch. JORDAN.

Lorsqu'on cherche à fixer *a priori* le signe optique des corps actifs, au moyen des règles simplifiées qui se déduisent de la formule du produit d'asymétrie, toutes les masses étant supposées concentrées aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier, les résultats théoriques sont fréquemment en désaccord avec les données de l'expérience. Quelques exemples de ce genre avaient été signalés par l'un de nous dès le début de ses recherches sur les relations entre le pouvoir rotatoire et la constitution chimique (1) ; d'autres ont été indiqués depuis par plusieurs observateurs qui ont abordé aussi l'étude expérimentale de ces questions ; ce n'est du reste pas notre intention de discuter ici ces exceptions qui feront l'objet d'une autre étude.

Si l'on tient compte de tous les éléments qui entrent dans l'expression du produit d'asymétrie, et si l'on admet que ce dernier mesure la dissymétrie moléculaire, et par suite l'activité optique, ces anomalies devraient être considérées comme apparentes et disparaître lorsque l'on pourrait calculer les valeurs numériques du produit d'asymétrie sous sa forme complète. Si elles se produisent lorsqu'on fait usage de la formule simplifiée, c'est que celle-ci ne tient aucun compte de deux éléments très importants : 1° les distances relatives (ou bras de levier) des masses au centre de figure du tétraèdre ; 2° les attractions et répulsions qui peuvent s'exercer entre ces groupes et les orienter d'une façon particulière dans la molécule, en produisant ce que l'on peut appeler des « déformations angulaires. »

On comprend aisément, par exemple, que la notion de bras de levier puisse modifier du tout au tout les résultats donnés par la formule simplifiée, lorsque les masses de deux groupes sont

(1) GUYE, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 25, p. 223 ; *Arch. des sc. phys. et nat.*, t. 26, p. 365.

égales ; celles-ci sont alors susceptibles de produire des effets cependant très différents, si elles agissent sur des bras de levier très différents.

De même aussi, lorsque les moments (1) de deux groupes sont égaux, il n'en sera cependant pas de même de leurs effets si, par suite des attractions ou répulsions des groupes voisins, l'un est très fortement déplacé de ce qu'on pourrait appeler sa position normale, tandis que l'autre ne subirait pas de déplacement appréciable.

Il nous a donc paru intéressant de rechercher si les exceptions et anomalies mentionnées plus haut devaient être attribuées à l'une ou à l'autre de ces deux causes, ou peut-être même à toutes les deux. Ainsi qu'on le verra à propos de la discussion de nos résultats, aucune des nombreuses séries de corps actifs étudiés jusqu'à présent ne se prêtait à l'examen complet de la question, attendu qu'il était nécessaire de prendre comme point de départ un corps actif de constitution très simple, caractérisé en même temps par quatre groupes ou atomes de masses notablement différentes. L'acide α -oxybutyrique que nous avons choisi et dont les quatre groupes caractéristiques sont :

$$H = 1, \quad OH = 17, \quad C^2H^5 = 29, \quad COOH = 45$$

remplit cette condition.

Jusqu'à présent, ce corps n'a été décrit que sous sa forme racémique ; nous avons donc été obligés d'en opérer d'abord le dédoublement, et de préparer ensuite un certain nombre de dérivés des deux acides actifs. On trouvera dans la présente note le détail des recherches expérimentales sur ce sujet ; nous publierons prochainement la discussion des résultats qui n'ont fait jusqu'à présent l'objet que de communications sommaires à l'Académie des Sciences (2).

I. — *Dédoublement de l'acide α -oxybutyrique.*

Préparation de l'acide α -oxybutyrique racémique. — Après quelques essais, nous nous sommes arrêtés au procédé indiqué par M. Markownikow (3) pour préparer l'acide α -oxybutyrique racémique ; ce procédé consiste à transformer le chlorure de butyryle

(1) On a défini antérieurement sous le nom de « moment d'un groupe » le produit de sa masse par le bras de levier sur lequel il agit.

(2) GUYE et JORDAN, *Comptes rendus*, t. 120, p. 562, 632 et 1274.

(3) MARKONIKOW, *Liebig's Annalen*, t. 153, p. 242.

normal en dérivé bromé $C^2H^5.CHBr.COCl$, par réaction du brome en présence de phosphore ; on fait ensuite bouillir le chlorure de bromobutyryle avec l'eau additionnée d'un excès d'hydrate de baryum ; le baryum est précipité par l'acide sulfurique étendu ; l'acide α -oxybutyrique est ensuite extrait à l'éther une trentaine de fois, puis, après évaporation de l'éther, transformé en sel de zinc. En partant de 2 kilogrammes de chlorure de bromobutyryle, nous n'avons obtenu que 325 grammes de sel de zinc. Celui-ci, dissous dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, donne, après séparation du sulfure de zinc et évaporation de la solution, qui doit s'achever dans le vide, 180 grammes environ d'acide α -oxybutyrique racémique, possédant les propriétés qui lui ont été reconnues par les auteurs qui l'ont préparé avant nous [MM. Friedel et Machuca (1), Naumann (2), Markownikow, Bischoff et Walden (3)] ; il fond à 44° , se sublime à 60° , se décompose à 225° , sans distiller ; il est hygroscopique ; un séjour prolongé sous la cloche d'un dessiccateur le transforme partiellement en lactone.

Dédoublement de l'acide α -oxybutyrique. — Nous avons suivi la méthode classique de Pasteur, basée sur les différences de solubilité des sels formés avec les bases actives ; afin d'employer aussi peu de substance que possible dans les essais préliminaires, nous les avons effectués de la manière suivante :

En premier lieu, nous avons recherché quels étaient, parmi les sels de l'acide α -oxybutyrique avec les bases actives, ceux qui donnent des cristaux bien formés ; chacun de ces essais peut se faire avec une très petite quantité d'acide neutralisée par la quantité équivalente d'une base active (quelques décigrammes). Nous avons reconnu que les sels de quinine, de strychnine, de brucine présentent ce caractère, bien qu'à des degrés différents, tandis que le sel de cinchonine ne cristallise que très difficilement.

Cela fait, une seconde série d'essais préliminaires, exécutés chacun sur 10 grammes d'acide oxybutyrique, nous a démontré que, parmi les trois sels aptes à la cristallisation, le sel de brucine permet seul d'effectuer une séparation un peu nette de la combinaison racémique en ses deux isomères actifs. Nous entendons par là une séparation suffisante pour que les déviations polarimétriques observées, même sur des dissolutions un peu étendues, ne puissent être attribuées aux traces d'alcaloïdes restés en solution. A cet effet, les sels obtenus par cristallisation ont été décomposés

(1) FRIEDEL et MACHUCA, *Comptes rendus*, t. 52, p. 1027.

(2) NAUMANN, *Liebig's Annalen*, t. 119, p. 115.

(3) BISCHOFF et WALDEN. *ibid.*, t. 279, p. 100.

par l'ammoniaque. Il importe d'effectuer ces décompositions sur des quantités équivalentes des divers sels, en employant le même volume de solution ammoniacale ; après quelques heures de digestion, le liquide filtré, séparé de la base régénérée, est ramené dans chaque essai à un même volume, puis examiné au polarimètre (1). Les déviations observées indiquent immédiatement celle des bases employées qui produit la meilleure séparation. Dans nos expériences, c'était la brucine.

Ce point étant établi, nous avons enfin procédé au dédoublement de l'acide oxybutyrique, en quantité un peu considérable, et nous avons pu constater que la séparation des deux isomères actifs s'opère avec une grande netteté par cristallisation du sel de brucine ; toutes ces opérations ont été faites pendant l'hiver à des températures qui n'ont pas dépassé 10° ; les températures les plus basses nous ont paru favorables à la séparation des deux isomères.

Par des concentrations successives, la solution aqueuse de l'oxybutyrate de brucine laisse déposer des cristaux du sel dérivé de l'acide lévogyre, puis un mélange des deux sels, enfin le sel dérivé de l'acide dextrogyre.

Pour juger du degré de pureté des sels qui se déposent après chaque concentration, le procédé qui nous a paru le plus expéditif consiste à décomposer, comme précédemment, par un volume donné d'ammoniaque (nous avons toujours employé une solution de 15 centimètres cubes d'eau et de 5 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée) et dans des conditions toujours identiques, un poids constant de 2 grammes de sel de brucine sec. Les observations polarimétriques effectuées sur les solutions ammoniacales filtrées permettent de suivre la marche de la séparation.

A titre d'exemple, voici les résultats obtenus dans une expérience de dédoublement (2) :

	Déviati ⁿ α_D pour L = 2 ^{cm} solution ammoniacale.
Première cristallisation.....	—0°385
Deuxième cristallisation.....	—0,388
Troisième cristallisation.....	—0,380
Quatrième cristallisation.....	—0,07
Cinquième cristallisation.....	+0,16

(1) Comme contre-épreuve, on décompose par l'ammoniaque les eaux-mères obtenues après trois ou quatre dépôts successifs du sel cristallisé ; si les petites déviations observées ne sont pas dues à des traces d'alcaloïde, cette liqueur ammoniacale donne une déviation polarimétrique en sens inverse des précédentes.

(2) Le détail de toutes les expériences de dédoublement effectuées sur l'acide α -oxybutyrique a été publié par l'un de nous (Ch. JORDAN, *Thèses présentées à la faculté des sciences de l'Université de Genève*, Genève, 1895).

Les trois premières cristallisations, en raison de l'identité des déviations observées, peuvent être considérées comme donnant l'acide lévogyre déjà très pur. Ce fait est confirmé par les observations suivantes :

Le sel de brucine, provenant d'une première cristallisation, a été soumis à une seconde cristallisation fractionnée ; trois dépôts successifs ont donné lieu aux observations polarimétriques $-0^{\circ},386$, $-0^{\circ},390$ et $-0^{\circ},30$ dans les mêmes conditions que ci-dessus.

D'autre part, dans toutes nos expériences de dédoublement, les déviations propres aux premières cristallisations ont toujours été comprises entre $-0^{\circ},380$ et $-0^{\circ},392$. La moyenne était $-0^{\circ},385$.

Au degré de concentration de nos solutions, cette déviation de $-0^{\circ},385$ pour $L=2$ décimètres correspond à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -13,9$ environ, pour l'oxybutyrate d'ammonium.

Le liquide filtré, provenant de la cinquième cristallisation ci-dessus, était trop épais pour être concentré davantage sans altération ; il a été décomposé par l'ammoniaque pour en retirer un acide dextrogyre déjà fortement actif.

Au total, nous avons opéré sur $105^{\text{gr}},7$ d'acide oxybutyrique racémique et avons obtenu $34^{\text{gr}},8$ d'acide gauche pur, ce qui représente en acide gauche, les $66/100^{\circ}$ du rendement théorique. En réalité, l'acide actif et droit n'a pas été isolé ; ces nombres sont déduits des quantités de sels de brucine obtenues.

Transformation en sels de baryum. — L'acide α -oxybutyrique actif se présentant sous forme de sirop contenant probablement une certaine quantité de lactone, nous avons transformé la presque totalité de l'oxybutyrate gauche de brucine en sel de baryum ; dans ce but, on précipite la brucine par un excès d'ammoniaque ; après quelques heures de repos, on filtre, ajoute un excès de baryte, porte à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque en excès, et sature de gaz carbonique. Le liquide filtré, évaporé et concentré, d'abord au bain-marie, puis sous le dessiccateur, abandonne le sel de baryum sous forme de poudre plus ou moins colorée en brun par quelques impuretés ; ce sel contient cependant $39\ 0/0$ de Ba, au lieu de $40\ 0/0$, teneur indiquée par la formule $(C^2H^3.CHOH-COO)^2Ba$.

Tous les dérivés actifs que nous avons isolés ont été préparés à partir des sels de baryum droit ou gauche.

En raison des variations rapides du pouvoir rotatoire que subissent avec le temps les solutions des acides-alcools, telles qu'elles

ont été observées par M. Wislicenus et par d'autres savants (1), notamment avec l'acide lactique, nous avons cru bien faire de caractériser l'acide oxybutyrique gauche par le pouvoir rotatoire de son éther isobutylique. Ce dernier s'obtient aisément en traitant par l'acide chlorhydrique sec le sel de baryum pulvérisé, en suspension dans l'alcool isobutylique. On verra plus loin que cet éther bout à 190-200°; sa densité est de 0,919 à 15°; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -7^{\circ},7$.

L'acide dextrogyre, provenant des eaux-mères des diverses cristallisations des sels de brucine et contenant encore une petite quantité de combinaison racémique a été aussi transformée en sel de baryum; ce dernier sert à préparer un éther isobutylique de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +5^{\circ},7$. L'acide droit ne contiendrait donc que 74 0/0 d'acide actif.

D'après des observations mentionnées plus loin (éther 31), il semble que les acides α -oxybutyriques actifs se transforment un peu moins facilement en lactones que leur isomère racémique.

II. — Méthodes suivies pour l'étude des dérivés des acides α -oxybutyriques actifs.

Comme nous désirions préparer un grand nombre de dérivés des acides α -oxybutyriques actifs, nous avons cherché une méthode de travail qui nous permette d'utiliser toute la substance active dont nous disposions, en évitant surtout les pertes de substance qu'entraîne l'obligation d'analyser chacun des dérivés obtenus. Nous croyons bien faire d'indiquer comment nous y sommes parvenus, persuadés que cette manière de travailler s'imposera nécessairement dans d'autres cas.

Nous disposions d'un excellent polarimètre système Lippich, permettant d'apprécier facilement une déviation de 0°,02 à 0°,01, de sorte que la moyenne de plusieurs lectures peut être considérée comme exacte à 0°,01 près; cette exactitude nous a permis d'employer un tube à substance de 1 centimètre de longueur, tout en pouvant garantir les valeurs des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$ à 0°,1 près; on sait que dans un très grand nombre de cas, les mêmes corps actifs, préparés par différents expérimentateurs, ne conduisent pas à des valeurs plus concordantes de $[\alpha]_D$. Ce petit tube de 1 centimètre de longueur avait une capacité d'environ 1/2 centimètre cube; il suffisait donc que nous obtenions au maximum

(1) VAN'T HOFF, *Lagerung*, etc., 1894, p. 108.

1 centimètre cube de chacun des dérivés que nous avons à préparer, pour que nous puissions effectuer facilement les mesures polarimétriques et la détermination de la densité, éléments nécessaires pour calculer le pouvoir rotatoire spécifique.

Il restait à contrôler la pureté des corps ainsi obtenus. Dans ce but, nous avons d'abord calculé, pour chacun d'eux, le *volume moléculaire apparent*, soit le rapport du poids moléculaire à la densité à 15°; les observations effectuées à une autre température, ont été ramenées à 15° au moyen de la formule que nous avons proposée récemment (1) :

$$d = \frac{3.09 T_0 - T'}{3.09 T_0 - T} d'$$

dans laquelle d et d' représentent les densités aux températures absolues T et T' , et T_0 , la température d'ébullition comptée depuis le zéro absolu. Les valeurs du volume moléculaire ainsi obtenues, ont été comparées avec les valeurs théoriques qui se déduisent de la règle de M. Traube (2). Cette règle étant seulement approchée, la concordance entre les deux résultats ne peut être garantie à plus de 3 ou 4 unités; mais, dans ces limites, elle fournit déjà une

(1) GUYE et JORDAN, *Bulletin* (3), t. 15, p. 306.

(2) TRAUBE, *Berichte*, t. 38, p. 410. — Les valeurs des volumes atomiques indiquées dans cette première publication ont été corrigées depuis par M. Traube lui-même (*Ber.*, t. 28, p. 2724 et 2924). Dans la thèse publiée par l'un de nous, les volumes moléculaires théoriques ont été obtenus au moyen des premiers coefficients de M. Traube; nous les avons recalculés avec les nouveaux coefficients, qui donnent en effet de meilleurs résultats, surtout en ce qui concerne les composés ne contenant que les éléments C, H, O. Voici les coefficients adoptés :

1 atome de carbone.....	9,9
1 atome d'hydrogène.....	3,1
1 atome d'oxygène d'hydroxyle.....	2,3
1 atome d'oxygène du groupe carboxyle ou éther-oxyde.....	5,5
1 atome de chlore.....	13,2
1 atome de brome.....	13,2
1 atome d'azote (de AzO ³).....	9,6
1 noyau benzénique.....	-13,2

La formule employée est :

$$\frac{M}{d} = \sum nc + 25.9.$$

Dans une publication récente (Guye et Chavanne, *Bull.*, 1896, p. 275), les valeurs sont encore calculées avec les anciens coefficients; elles seront prochainement révisées, d'autant plus que quelques erreurs typographiques ont échappé à la correction.

indication sur le degré de pureté des corps; en outre, si ceux-ci sont polymérisés à l'état liquide, les écarts entre les deux valeurs deviennent beaucoup plus considérables, de sorte qu'il est facile de trouver, après quelques tâtonnements, la grandeur moléculaire du corps à l'état liquide. De tous les corps que nous avons obtenus, seuls les dérivés préparés par réaction des acides oxybutyriques actifs sur les aldéhydes, nous ont conduit à des valeurs de $\frac{M}{d}$ qui indiquent une polymérisation des molécules liquides; tous les autres corps liquides, décrits dans ce travail, sont formés de molécules simples.

Indépendamment de ce premier mode de contrôle qui, il faut le reconnaître, n'a pas encore reçu la sanction de nombreuses expériences et dont la justification plus complète reste à faire, nous sommes encore assurés de la pureté des corps au moyen de mesures réfractométriques; tous les éthers liquides que nous avons préparés, ont été purifiés par des distillations fractionnées, effectuées dans de très petits ballons; dès que le fractionnement était jugé suffisant, quelques gouttes de liquide étaient versées dans la cuve du réfractomètre Pulfrich, et l'on déterminait l'indice de réfraction rapportée à la lumière jaune des sels de sodium, puis on prenait la densité du liquide au moyen d'un petit picnomètre contenant environ 0^{cm},15, et l'on calculait la réfraction moléculaire telle qu'elle est donnée par la formule bien connue

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

Si cette constante concordait avec celle que l'on obtient en faisant la somme des réfractions atomiques(1), la substance était considérée comme pure et l'on procédait aux mesures polarimétriques. Si, au contraire, la réfraction moléculaire observée s'écartait trop de la valeur théorique, le corps était soumis à une nouvelle distillation fractionnée, et cela jusqu'à ce que l'accord entre les deux valeurs puisse être considéré comme satisfaisant. En général, nous avons regardé la substance comme suffisamment pure, lorsque l'écart ne dépassait pas 0,3; on sait, que pour des composés très purs, la valeur calculée et la valeur observée diffèrent parfois de 0,1 à 0,2.

Ces mesures d'indices s'effectuent presque sans perte de substance, surtout si l'on reprend par l'éther le contenu de la

(1) *Agenda du chimiste*, Paris, 1885.

cuve réfractométrique ; elles équivalent au dosage d'un élément (1); l'appareil de Pulfrich est d'un maniement très simple et très rapide ; la détermination d'une réfraction moléculaire, y compris la mesure de densité, au moyen d'un picnomètre dont on connaît les éléments, est une opération qui dure à peine trois quarts d'heure.

En un mot, ce contrôle réfractométrique assure une réelle économie de substance et un véritable gain de temps. Si nous avons insisté sur les avantages que nous en avons retirés, c'est que nous sommes persuadés que les chimistes appelés comme nous, à travailler sur des corps liquides, en retireront le plus grand profit (2).

III. — Éthers de la formule $C^3H^5.CH(OH).COOR$.

A. — Éthers dérivés de l'acide α -oxybutyrique gauche.

Tous ces éthers ont été obtenus en faisant passer pendant douze heures un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool refroidi, tenant en suspension l'oxybutyrate gauche de baryum très finement pulvérisé ; le mélange saturé a été encore abandonné pendant douze heures au repos pour compléter l'éthérification ; on reprend et épuise à l'éther le chlorure de baryum formé, puis l'on fractionne la solution éthérique jusqu'à ce que l'on obtienne un produit à point d'ébullition constant.

1. *Éther éthylique*, $R = C^2H^5$. — Préparation effectuée sur 3 grammes de sel de baryum et 10 grammes d'alcool éthylique.

Point d'ébullition : 165-170°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,978$	$n_D = 1,4101$
	Observée.	Calculée.
R M.....	33.44	33.14
VOLUME moléculaire :		
	Observé.	Calculé.
Pour $M = 132$	134.9	135.8

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dcm.	$d_{15} = 0,978$ (obs.)
$\alpha_D = -0,19$		$[\alpha]_D = -1,9$

(1) Dictionnaire de Wurtz, 2^e vol., p. 244.

(2) On verra plus loin que nous avons préparé trente éthers actifs liquides, ce qui représente au minimum une cinquantaine de mesures de réfractions moléculaires, si l'on tient compte des déterminations non publiées. Les mêmes contrôles effectués par l'analyse auraient consommé 10 grammes de substance et auraient pris beaucoup plus de temps.

2. Ether isobutylique, $R = CH^3 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$. — Préparation : 18 grammes sel de baryum, 54 grammes alcool isobutylique.
Point d'ébullition : 197°.
Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,965$ (obs.)	$n_D = 1,4251$
	Observée.	Calculée
R M.....	42.40	42.32

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 160.....	165.8	168.0

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dec.	$d_{15} = 0,965$ (obs.)
$\alpha_D = -0,74$	$[\alpha]_D = -7,7$	

3. Ether butylique normal, $R = CH^3 \cdot CH^3 \cdot CH^3 \cdot CH^3$. — Préparation : 3 grammes sel de baryum, 10 grammes alcool butylique normal.

Point d'ébullition : 197-203°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,982$ (obs.)	$n_D = 1,4267$
	Observée.	Calculée.
R M.....	41.78	42.32

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 160.....	162.9	168.0

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dec.	$d_{15} = 0,982$ (obs.)
$\alpha_D = -0,95$	$[\alpha]_D = -9,7$	

4. Éther isoamylique, $R = CH^3 CH < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^2H_5 \end{smallmatrix}$ racémique. — Préparation : 3 grammes sel de baryum, 10 grammes alcool amylique primaire racémisé (1) donnant seulement une déviation de $[\alpha]_D = -0,05$ pour $L = 1$ decm.

Point d'ébullition : 209°.

(1) GUYE et GAUTIER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 44, p. 1170.

Réfraction moléculaire :

$$t = 18^{\circ} \quad d_{15} = 0,950 \text{ (obs.)} \quad d_{18} = 0,949 \text{ (calc.)} \quad n_D = 1,4282$$

	Observée.	Calculée.
R M.....	47.20	46.92

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 174.....	183.1	184.1

Pouvoir rotatoire :

$$t = 18^{\circ} \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{18} = 0,949 \text{ (calc.)}$$

$$\alpha_D = -0,81 \quad [\alpha]_D = -8,5$$

5. *Ether isoamylique, dérivé de l'alcool amylique gauche*

$R = CH^3 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{smallmatrix}$ actif. — Préparation : 3 grammes sel de baryum, 10 grammes alcool amylique primaire actif, ce dernier est l'alcool actif employé pour de nombreuses recherches effectuées dans ce laboratoire et désigné antérieurement sous le nom d'« alcool Claudon de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -4,4$ ».

Point d'ébullition : 208° .

Réfraction moléculaire :

$$t = 15^{\circ} \quad d_{15} = 0,944 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,4263$$

	Observée.	Calculée.
R M.....	47.26	46.92

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 174.....	184.4	184.1

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^{\circ} \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 0,944$$

$$\alpha_D = -0,69 \quad [\alpha]_D = -7,3$$

6. *Ether heptylique, $R = CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3$* —

Préparation : 3 grammes de sel de baryum, 10 grammes alcool heptylique.

Point d'ébullition : 245° .

Réfraction moléculaire :

$$t = 15^{\circ} \quad d_{15} = 0,928 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,4347$$

	Observée.	Calculée.
R M.....	56.76	56.12

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour $M = 202$	217.7	216.3

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 0,928 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_p = -0,527 \quad [\alpha]_p = -6,1$$

7. *Éther octylique*, $R = \text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$.

Préparation : 3 grammes sel de baryum, 10 grammes alcool octylique.

Point d'ébullition : 205° .

Réfraction moléculaire :

$$t = 18^\circ \quad d_{18} = 0,916 \text{ (obs.)} \quad d_{18} = 0,914 \text{ (calc.)} \quad n_p = 1,4313$$

	Observée.	Calculée.
R M	61.24	60.78

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour $M = 216$	235.9	232.4

Pouvoir rotatoire :

$$t = 18^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{18} = 0,914$$

$$\alpha_p = -0,48 \quad [\alpha]_p = -5,3$$

B. — Éthers dérivés de l'acide oxybutyrique droit.

Ces éthers ont été préparés comme ceux de l'acide gauche, au moyen du sel droit de baryum ; on remarquera seulement que ce dernier ne contient que 74 0/0 d'acide actif et 26 0/0 d'acide racémique. Les pouvoirs rotatoires observés doivent donc être multipliés par $\frac{100}{74} = 1,35$, si l'on veut avoir une valeur approchée de celle que l'on obtiendrait en partant de l'acide droit complètement actif ; les nombres ainsi obtenus, sont désignés sous le nom de *pouvoirs rotatoires corrigés*.

8. *Éther isobutylique*, $R = \text{CH}^3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — Préparation : 29 grammes sel de baryum droit, 60 grammes alcool isobutylique.

Point d'ébullition : 196° .

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,944$ (obs.)	$n_D = 1,4182$
	Observée.	Calculée.
R M	42.69	42.32

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 160	169.4	168.0

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dm.	$d_{15} = 0,944$ (obs.)
$\alpha_D = 0,54$	$[\alpha]_D = +5,7$	
$[\alpha]_D$ corr. = +7,7		

9. *Éther isoamylique, dérivé de l'alcool amylique gauche*
 $R = CH^3 \cdot CH < \begin{smallmatrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ actif. — Préparation : 4 grammes sel de baryum, 12 grammes alcool amylique actif primaire, de même activité que celui employé pour préparer l'éther (5).

Point d'ébullition : 210° .

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,963$	$n_D = 1,4288$
	Observée.	Calculée.
R M	46.54	46.92

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 174 ..	180.6	184.1

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dm.	$d_{15} = 0,963$
$\alpha_D = +0,78$	$[\alpha]_D = +8,1$	

Cet éther étant caractérisé par deux carbones asymétriques, il n'est pas possible de calculer une valeur corrigée du pouvoir rotatoire, comme pour le précédent.

C. — Éther dérivé de l'acide oxybutyrique racémique.

Nous n'avons préparé qu'un seul éther de l'acide racémique, l'oxybutyrate d'amylo actif; on verra dans la seconde partie de notre travail que la connaissance de ses propriétés optiques avait pour nous une certaine importance.

10. Éther racémique d'amyle actif, $R = CH^2 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ C^2H^5 \end{smallmatrix}$ actif. —

On a éthérifié par un courant de gaz chlorhydrique sec un mélange de 2 grammes d'acide α -oxybutyrique racémique et de 10 grammes d'alcool amylique actif de même provenance que celui employé pour préparer les éthers (5) et (9).

Point d'ébullition : 207°.

Réfraction moléculaire :

$$t = 17^\circ \quad d_{15} = 0,938 \text{ (obs.)} \quad d_{17} = 0,937 \text{ (calc.)} \quad n_D = 1,4232$$

	Observée.	Calculée.
R M	47.33	46.92

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 174	185.6	184.1

Pouvoir rotatoire :

$$t = 17^\circ \quad l = 0,1 \text{ dem.} \quad d_{17} = 0,937$$

$$\alpha_D = +0,14 \quad [\alpha]_D = +1,5$$

11. Oxybutyrate racémique d'amyle racémique. — A été préparé comme le précédent à partir de 2 grammes d'acide oxybutyrique racémique et de 10 grammes d'alcool amylique racémisé.

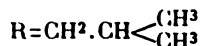
Point d'ébullition : 210°.

Ce produit n'a pas été étudié autrement, il a servi à préparer l'éther (24).

IV. — Dérivés acétylés des éthers α -oxybutyriques, de la formule générale $C^2H^5 \cdot CH(OCOCH^3) \cdot COOR$.

Ces éthers ont été obtenus en chauffant pendant six heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, quelques-uns des éthers précédemment décrits, additionnés d'un excès de chlorure d'acétyle. Bien que l'on ait généralement opéré sur de petites quantités de substance, la distillation fractionnée a permis d'isoler les dérivés acétylés à un degré de pureté suffisant, ainsi que le prouvent les valeurs obtenues, soit pour les réfractions moléculaires, soit pour les volumes atomiques.

12. Dérivé acétylé de l' α -oxybutyrate droit d'isobutyle,



— Préparation : 2 grammes de l'éther décrit sous le chiffre (8); 6 grammes de chlorure d'acétyle.

Point d'ébullition : 202°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 1,005$ (obs.)	$n_D = 1,4273$
	Observée.	Calculée.
R M.....	51.64	51.87

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 202.....	201.0	202.7

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dcm.	$d_{15} = 1,005$ (obs.)
$\alpha_D = +2,08$	$[\alpha]_D = +20,7$	
$[\alpha]_D \text{ corr.} = +20,7 \times 1,35 = +27,9$		

On remarquera que le même éther dérivé de l'acide gauche aurait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -27,9$.

13. Dérivé acétylé de l' α -oxybutyrate gauche de butyle normal,
 $R = \text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$. — Préparation : 1^{er},1 éther (3), 3 grammes de chlorure d'acétyle.

Point d'ébullition : 230°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 1,006$ (obs.)	$n_D = 1,4270$
	Observée.	Calculée.
R M.....	51.57	51.87

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 202.....	200.8	202.7

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ dcm.	$d_{15} = 1,006$ (obs.)
$\alpha_D = -3,09$	$[\alpha]_D = -30,7$	

14. Dérivé acétylé de l' α -oxybutyrate gauche d'heptyle,



— Préparation : 0^{sr},5 éther (6), 3 grammes de chlorure d'acétyle.

Point d'ébullition : 258°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,969$ (obs.)	$n_D = 1,4268$
	Observée.	Calculée.
R M.....	65.42	65.68

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 244	251.9	251.0

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^{\circ} \quad l = 0,1 \text{ dcm.} \quad d_{15} = 0,969 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_p = -2,13 \quad [\alpha]_p = -21,8$$

15. Dérivé acétylé de l' α -oxybutyrate d'octyle,



— Préparation : 0^{sr},9 éther (7), 3 grammes de chlorure d'acétyle.

Point d'ébullition : 265-270°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^{\circ}$	$d_{15} = 0,965 \text{ (obs.)}$	$n_p = 1,4360$
	Observée.	Calculée.
R M	69.92	70.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 258	267.5	267.1

Pouvoir rotatoire :

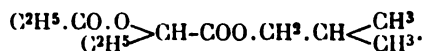
$$t = 15^{\circ} \quad l = 8,1 \text{ dcm.} \quad d_{15} = 0,965 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_p = -1,79 \quad [\alpha]_p = -18,6$$

V. — Éthers sels des acides α -oxybutyriques actifs, répondant à la formule générale $\text{C}^3\text{H}^5.\text{CH}(\text{OA})\text{COOR}$.

Les éthers de la précédente série diffèrent par la nature du radical alcoylé uni au carboxyle. Ceux de cette série diffèrent par la nature du radical acide introduit dans l'hydroxyle alcoolique de l'acide α -oxybutyrique ; les six premiers dérivent tous de l' α -oxybutyrate droit d'isobutyle ; on a donc calculé pour chacun d'eux le pouvoir rotatoire corrigé en multipliant par 1,35 la valeur de $[\alpha]_p$ déduite de l'observation.

Tous les éthers de cette série ont été préparés par réaction des chlorures d'acide sur les éthers de formule $\text{C}^3\text{H}^5.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOR}$; on les purifie par distillation fractionnée.

A. — Éthers dérivés de l' α -oxybutyrate droit d'isobutyle.16. *Propionyloxybutyrate droit d'isobutyle*— Préparation : 2^{gr},2 éther (8), 6 grammes chlorure de propionyle.

Point d'ébullition : 234°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,989$ (obs.)	$n_D = 1,4271$	
		Observée.	Calculée.
R M		56.10	56.47

Volume moléculaire :

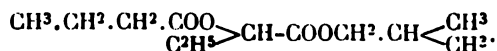
	Observé.	Calculé.
Pour M = 216	218.6	218.8

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 0,989$$

$$\alpha_D = +2,03 \quad [\alpha]_D = +20,5$$

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = +27,7$$

17. *Butyryloxybutyrate d'isobutyle*— Préparation : 2^{gr},2 éther (8), 6 grammes chlorure de butyryle normal.

Point d'ébullition : 243-245°.

Réfraction moléculaire :

$t = 20^\circ$	$d_{20} = 0,972$ (obs.)	$n_D = 1,4339$	
		Observée.	Calculée.
R M		61.45	61.07

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 230	236.0	234.9

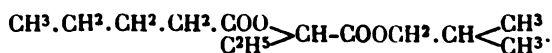
Pouvoir rotatoire :

$$t = 20^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{20} = 0,972 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = +1,75 \quad [\alpha]_D = 18,0$$

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = +18,0 \times 1,35 = +24,3$$

18. Valéryloxybutyrate d'isobutyle



— Préparation : 2 grammes éther (8), 6 grammes chlorure de valéryle normal.

Point d'ébullition : 256°.

Réfraction moléculaire :

$$t = 15^\circ \quad d_{15} = 0,966 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,4289$$

	Observée.	Calculée.
R M	65.10	65.68

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 244	252.5	251.0

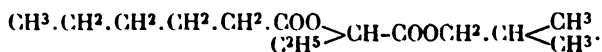
Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dem.} \quad d_{15} = 0,966$$

$$\alpha_D = +1,31 \quad [\alpha]_D = +13,9$$

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = +13,9 \times 1,35 = +18,7$$

19. Caproyloxybutyrate d'isobutyle



— Préparation : 2 grammes éther (8), 6 grammes chlorure de caproyle provenant de l'acide caproïque de fermentation.

Point d'ébullition : 270°.

Réfraction moléculaire :

$$t = 15^\circ \quad d_{15} = 0,959 \text{ (obs.)} \quad n_D = +1,4357$$

	Observée.	Calculée.
R M	70.28	70.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 258	268.7	267.1

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dem.} \quad d_{15} = 0,959 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = +1,16 \quad [\alpha]_D = +12,1$$

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = +12,1 \times 1,35 = 16,3$$

20. *Pelargonyloxybutyrate d'isobutyle*

— Le chlorure de pelargonyle a été d'abord préparé en faisant réagir 8 grammes d'acide pelargonique (ou nonylique) et 3^{gr},5 de trichlorure de phosphore, suivant le procédé habituel. Ce chlorure bout à 220°.

Préparation : 2 grammes éther (8), 7 grammes de chlorure de pelargonyle.

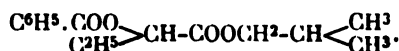
Point de fusion : 55°.

Point d'ébullition : 315°.

Le pouvoir rotatoire a été mesuré sur une dissolution alcoolique ; d'après les recherches de M. Freundler, ce dissolvant paraît être celui qui altère le moins le pouvoir rotatoire des éthers dérivés des acides-alcools. La valeur ainsi obtenue n'est évidemment pas strictement comparable aux précédentes :

$$[\alpha]_D = +9.0$$

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = +9.0 \times 1.35 = 12.1$$

21. *Benzoyloxybutyrate d'isobutyle*

— Préparation : 2 grammes éther (8), 7 grammes de chlorure de benzoyle.

Point d'ébullition : 327°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 1,100$ (obs).	$n_D = 1,5133$
	Observée.	Calculée.
R M	72.16	71.60

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 264	240.0	245.2

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 1,100$$

$$\alpha_D = -0,10 \quad [\alpha]_D = -0,89$$

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = -0,89 \times 1.35 = -1.2$$

B. — Éthers amyliques valérylés.

22. Valéryl (r) -oxybutyrate (r) d'amyle actif. — Cet éther a été obtenu par réaction de 5 grammes de chlorure de valéryle racémique sur 1 gramme d' α -oxybutyrate racémique d'amyle actif (éther 10).

L'acide valérique racémique a été préparé en chauffant pendant 15 minutes, à 250°, dans un tube scellé, 10 grammes d'acide valérique actif (1) $[\alpha]_D = +11,83$ additionné d'une goutte d'acide sulfurique concentré.

L'acide valérique racémique bout à 172-174°; son chlorure à 101-102°; ce dernier était inactif.

Le valéryloxybutyrate d'amyle ainsi obtenu bout à 258°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,961$	$n_D = 1,4347$	
		Observée.	Calculée.
R M.....		70.01	70.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 258.....	268.5	267.1

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1 \text{ dm.}$	$d_{15} = 0,961 \text{ (obs.)}$
$\alpha_D = +0,06$		$[\alpha]_D = +0,6$

23. Valéryl (r) -oxybutyrate (actif) d'amyle racémique. — Préparation : 1 gramme oxybutyrate actif d'amyle inactif (éther 4), 5 grammes de chlorure de valéryle racémique.

Point d'ébullition : 252°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,964 \text{ (obs.)}$	$n_D = 1,4363$	
		Observée.	Calculée.
R M.....		70.04	70.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 258.....	267.7	267.1

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1 \text{ dm.}$	$d_{15} = 0,964$
$\alpha_D = -1,47$		$[\alpha]_D = -15,3$

(1) ERLÉNMEYER et HELL, *Liebig's Annalen*, t. 160, p. 382.

24. Valéryl (a) -oxybutyrate (r) d'amyle (r). — Le chlorure de valéryle actif, préparé par le procédé de M. Béchamp, bout à 110°; sa densité à 15° est 1,008; son pouvoir rotatoire était de $[\alpha]_D = +8,4$.

5 grammes de ce chlorure ont été chauffés avec 2 grammes d'oxybutyrate (r), d'amyle (r), d'éther (11).

Point d'ébullition : 254°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,962$ (obs.)	$n_D = 1,4362$
	Observée.	Calculée.
R M.....	70.15	70.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 258.....	268.1	267.1

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 0,962$$

$$\alpha_D = +0,01 \quad [\alpha]_D = +0,1$$

25. Valéryl (a) -oxybutyrate (a) d'amyle (a). — Préparation : 1 gramme éther (5), 5 grammes chlorure de valéryle actif.

Cet éther dérive donc de l'acide oxybutyrique gauche, de l'alcool amylique gauche et de l'acide valérique droit.

Point d'ébullition : 250°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,959$ (obs.)	$n_D = 1,4322$
	Observée.	Calculée.
R M.....	69.77	70.28

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 258.....	268.9	267.1

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^\circ \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 0,959$$

$$\alpha_D = -1,45 \quad [\alpha]_D = -15,1$$

VI. — Dérivés divers des acides α -oxybutyriques actifs.

26. Chlorobutyrate d'isobutyle $C^3H^3.CHCl.COOC^4H^9$. — Préparation effectuée sur 2 grammes oxybutyrate gauche d'isobutyle

(éther 2) dilué dans le chloroforme sec, 15 grammes de pentachlorure de phosphore.

Le produit brut de la réaction a été lavé à l'eau, puis distillé.

Point d'ébullition : 182°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 0,984$ (obs.)	$n_D = 1,4231$
	Observée.	Calculée.
R M	47.19	45.74

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 178.5	181.3	175.8

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$l = 0,1$ decm.	$d_{15} = 0,984$ (obs.)
$\alpha_D = -1,03$	$[\alpha]_D = -10,5$	

27. Bromobutyrate d'isobutyle $C^3H^5.CHBr.COOC^4H^9$. — Préparation effectuée comme la précédente : 2^{sr},2 éther isobutylique (2), 6 grammes pentabromure de phosphore.

Point d'ébullition : 205°.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 1,216$ (obs.)	$n_D = 1,4483$
	Observée.	Calculée.
R M	48.99	48.67

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 223	183,0	175.8

Pouvoir rotatoire :

$t = 15^\circ$	$d_{15} = 1,216$	$l = 0,1$ decm.
$\alpha_D = +0,82$	$[\alpha]_D = +6,7$	

28. Nitro-oxybutyrate d'isobutyle $C^3H^5(AzO^3)CH.COOC^4H^9$. — Obtenu en faisant tomber goutte à goutte un mélange d'acide sulfurique concentré et de nitrate de potassium dans 2^{sr},2 d'oxybutyrate d'isobutyle. Après quelques heures, on verse le mélange sur de la neige, on décante et sèche l'éther nitré sur du chlorure de calcium.

Réfraction moléculaire :

$t = 15^{\circ}$	$d_{15} = 1,075$ (obs.)	$n_D = 1,4266$
	Observée.	Calculée.
R M.....	48.93	48.76 (1)

Volume moléculaire :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 205.....	190.6	188.7

$t = 15^{\circ}$	$l = 0,1$ dec	$d_{15} = 1,075$ (obs.)
$\alpha_D = -4,64$		$[\alpha]_D = -43,2$

29. Combinaison de l'acide α -oxybutyrique gauche avec l'aldéhyde formique $\text{C}^2\text{H}_5\text{-CH-COO}$
 $\text{O} \text{---} \text{CH}^2$. — Ce composé, ainsi que les sui-

vants ont été préparés par le procédé indiqué récemment par M. Henry (2) qui a bien voulu nous autoriser à appliquer cette réaction aux acides actifs que nous avons isolés. Nous lui en exprimons ici toute notre reconnaissance.

On traite 3^{gr},08 d'oxybutyrate gauche de baryum par la quantité équivalente d'acide sulfurique; la solution filtrée est évaporée, et le résidu est chauffé à l'ébullition pendant six heures avec de la formaldéhyde polymérisée.

Point d'ébullition : 108° .

Réfraction moléculaire :

$t = 15^{\circ}$	$d_{15} = 1,109$ (obs.)	$n_D = 1,4199$
	Observée.	Calculée.
R M.....	26.45	26.57

(1) Des données publiées par M. Löwenherz (*Ber.*, t. 23, p. 2180), on a déduit pour la réfraction moléculaire du groupe AzO^2 lié au carbone les valeurs suivantes :

A partir de l'azotate d'éthyle.....	19.24 — 10.26 = 8.98
— — de propyle.....	23.87 — 14.86 = 9.01
— — d'isobutyle.....	28.54 — 19.46 = 9.08
En moyenne.....	9.02

C'est cette constante de 9.02 que nous avons employée pour la réfraction du groupe AzO^2 .

(2) *Comptes rendus*

Volume moléculaire (1) :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 116.....	104.6	116.7
Pour M = 232.....	209.2	207.5

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^{\circ} \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 1,109$$

$$\alpha_p = -0,65 \quad [\alpha]_p = -5,9$$

30. Combinaison de l'aldéhyde valérique racémique et de l'acide α -oxybutyrique droit. — L'aldéhyde racémique provenait de l'oxydation de l'alcool amylique racémique ; on a fait réagir 5 grammes d'aldéhyde et 4 grammes d'acide oxybutyrique droit provenant du même sel de baryum que celui employé pour la préparation de l'éther isobutyrique (8).

Point d'ébullition : 220° .

Réfraction moléculaire :

$t = 15^{\circ}$	$d_{15} = 1,032$ (obs.)	$n_p = 1,4434$
	Observée.	Calculée.
R M.....	44.22	44.87

Volume moléculaire (2) :

	Observé.	Calculé.
Pour M = 172.....	166.6	181.1
Pour M = 344.....	333.2	336.8

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^{\circ} \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 1,032 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_p = +0,50 \quad [\alpha]_p = +4,8$$

$$[\alpha]_p \text{ corr.} = +4,8 \times 1,35 = +6,5$$

31. Combinaison de l'aldéhyde valérique active et de l'acide oxybutyrique actif. — Préparation : 4 grammes d'acide oxybutyrique droit, identique à celui employé pour préparer l'éther (30) ; 5 grammes d'aldéhyde valérique active ($[\alpha]_p = +8,8$, $d_{15} = +0,831$).

Point d'ébullition : 225° .

(1) Les valeurs du volume moléculaire semblent indiquer qu'à l'état liquide, ce composé est formé de molécules doubles.

(2) La valeur obtenue pour le volume moléculaire semble indiquer un état de polymérisation à l'état liquide.

Réfraction moléculaire :

$$t = 15^{\circ} \quad d_{15} = 1,036 \quad n_D = 1,4463$$

	Observée.	Calculée.
RM	44.27	44.98

Volume moléculaire (1) :

	Observée.	Calculée.
Pour M = 172	165.9	181.1
Pour M = 344	331.8	336.3

Pouvoir rotatoire :

$$t = 15^{\circ} \quad l = 0,1 \text{ dm.} \quad d_{15} = 1,036$$

$$\alpha_D = +0,87 \quad [\alpha]_D = +8,4$$

La valeur corrigée ne peut être obtenue comme les précédentes, en multipliant par 1,35 le pouvoir rotatoire $+8,4$; d'après les règles de superposition optique, sur lesquelles nous reviendrons, le pouvoir rotatoire corrigé de cette combinaison dérivée de l'acide droit complètement actif serait :

$$[\alpha]_D \text{ corr.} = +10,1.$$

En essayant de traiter de la même manière l'acide oxybutyrique racémique par l'aldéhyde valérique active, nous n'avons obtenu aucun résultat; en opérant en tube scellé, à 140° , l'aldéhyde a été totalement racémisée. Il faut conclure de cet insuccès que l'acide α -oxybutyrique actif se transforme plus facilement en lactone que ses isomères actifs.

Les essais tentés en vue d'obtenir une combinaison entre l'acide oxybutyrique droit et l'aldéhyde benzoïque, sont aussi restés sans résultat. La réaction signalée par M. Henry semble donc limitée aux aldéhydes de la série grasse.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève).

N° 63. — Éthers glycériques des acides cérotique et mélissique; par M. E. MARIE.

Les acides cérotique et mélissique ont été toujours rencontrés dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaisons avec les alcools monoatomiques. Au contraire, les homologues inférieurs et principalement les acides des graisses existent le plus souvent

(1) Les valeurs du volume moléculaire s'accordent mieux avec la formule double qu'avec la formule simple.

combinés à la glycérine, c'est-à-dire à un alcool polyatomique. Au point de vue de l'état naturel, les acides des cires se distinguent donc des acides des graisses. Comme toutes mes expériences tendaient à démontrer l'analogie complète des acides cérotique et mélissique avec les acides des graisses, j'ai été amené à préparer les éthers glycériques des deux acides que j'étudiais, afin de voir si cette différence d'état naturel était réellement d'ordre chimique, ou bien, ce qui paraissait plus probable, si elle était simplement la conséquence de conditions physiologiques différentes.

Pour que la démonstration fut complète, j'ai fait réagir directement les deux acides sur la glycérine, suivant la méthode synthétique appliquée par M. Berthelot aux homologues inférieurs et plus particulièrement aux arachines (1).

Pour tous ces dérivés, j'ai opéré de même. Après avoir chauffé les deux corps en tubes scellés à une température et pendant un temps variables avec chaque éther, je débarrassais le produit obtenu de la glycérine en excès par lavage à l'eau et à l'alcool. Après l'avoir pulvérisé finement, je le mélangeais avec son poids de chaux éteinte et je chauffais le mélange pendant vingt minutes, à 100° pour l'acide cérotique (bain d'eau), à 106-108° pour l'acide mélissique (bain salé). Bien que j'eusse vérifié à plusieurs reprises qu'à ces températures, la combinaison entre les acides gras et la chaux éteinte se faisait facilement, même en l'absence d'éther, j'avais soin de pulvériser de nouveau le mélange et de le maintenir encore, pendant un quart d'heure, à la même température. L'extraction de l'éther glycérique mélangé aux sels de calcium était faite d'abord par l'éther bouillant; mais comme ce liquide dissout assez péniblement les glycérides cérotique et mélissique, je la complétais par un ou deux traitements à la benzine cristallisable.

Le corps, obtenu après cristallisation, était soumis à une ébullition de quelques minutes avec de l'alcool éthylique à 95°, et la partie dissoute purifiée de nouveau par la chaux éteinte. L'emploi de toutes ces précautions diminuait un peu le rendement, mais il donnait toute certitude quant à la pureté des produits obtenus.

L'éther était enfin soumis à des cristallisations dans la benzine, jusqu'à ce que le point de fusion fut constant.

I. — *Glycérides cérotiques.*

Monocérotine. — Cet éther a été obtenu en chauffant pendant dix heures, à 178-180°, 10 grammes d'acide cérotique avec poids

(1) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, t. 47, p. 355.

égal de glycérine pure. Après refroidissement, le contenu du tube s'est séparé en deux couches. D'un côté la glycérine avec ses caractères primitifs (transparence, viscosité, etc.), et, d'autre part, une masse surnageante, à peine jaunâtre, beaucoup plus élastique que l'acide employé.

Après traitement et purification à la chaux éteinte, l'éther brut obtenu fond à 75,5-77°. Par ébullition avec l'alcool et cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 78°,75.

La monocérotine est très légèrement soluble dans l'alcool bouillant, plus que la dicérotine. Plus soluble encore que la dicérotine dans l'éther bouillant, facilement soluble dans la benzine à chaud.

Elle cristallise de ce dissolvant en lamelles arrondies, formées d'aiguilles fines et longues, réunies en faisceaux serrés au milieu et divergents aux extrémités. Quand le produit est parfaitement pur, des faisceaux secondaires sont fixés aux deux bouts du faisceau central, constituant ainsi une arborescence très caractéristique.

Analyse élémentaire.

0^{gr},298 de matière ont fourni :

CO ²	0,816
H ² O.....	0,337

		Calculé pour	
		$\text{C}^{24}\text{H}^{48}\text{O}^{16}$	$\text{C}^{24}\text{H}^{48}\text{O}^{16}$
	Trouvé.		
C 0/0.....	74.67	73.68	74.04
H 0/0.....	12.57	12.28	12.32

La monocérotine paraît donc mélangée d'un peu de dicérotine.

La quantité de monocérotine obtenue dans l'opération précédente étant assez faible, j'ai préparé aussi ce corps en faisant réagir la monochlorhydrine sur le cérotate d'argent, c'est-à-dire par double décomposition.

Le cérotate d'argent a été obtenu en mélangeant des solutions alcooliques bouillantes d'acide cérotique additionnées d'ammoniaque et d'azotate d'argent en excès. Le précipité de cérotate d'argent, recueilli par filtration à chaud, a été lavé à l'eau bouillante, tant que la liqueur précipitait par l'acide chlorhydrique.

J'ai obtenu les meilleurs résultats en chauffant à 180°, pendant dix heures, 1^{gr},50 de monochlorhydrine avec 5 grammes de sel d'argent. La masse colorée en brun a été lavée à l'alcool froid pour enlever la monochlorhydrine en excès altérée. Soumise ensuite à la purification par la chaux éteinte, elle m'a fourni une monocéro-

tine identique à celle obtenue par l'action directe des deux corps.

Dicérotine. — Le deuxième éther a été préparé en chauffant à 220°, pendant six heures, 8 grammes de glycérine pure avec 8 grammes d'acide cérotique parfaitement pur, fondant à 77°,5. Après refroidissement complet, le contenu du tube présente l'aspect et les caractères décrits pour la monocérotine.

On purifie et l'on extrait l'éther de la même manière.

Le produit obtenu par refroidissement des liqueurs fond à 79°,5. Il est à peu près insoluble dans l'alcool bouillant. Après une ébullition de quelques minutes, celui-ci n'abandonne par refroidissement que quelques flocons à peine appréciables. Le point de fusion ne s'élève pas au-dessus de 79°,5 par de nouvelles cristallisations dans la benzine.

La dicérotine est peu soluble dans l'éther ordinaire, surtout à froid, facilement soluble dans la benzine chaude. Les cristaux obtenus avec ce dernier dissolvant ont un aspect arborescent. Ils sont formés d'aiguilles très nettes, souvent brisées, qui portent à leur tour d'autres aiguilles très nombreuses.

Analyse élémentaire.

0^{gr},293 de matière ont fourni :

CO ²	0 ^{gr} ,804
H ² O.....	0,336

Calculé pour

		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{s}} \\ \diagdown \\ \text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{s}} \\ \diagdown \\ \text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}} \end{array}$
C 0/0.....	Trouvé. 77.75	77.56	77.83
H 0/0.....	12.74	12.68	12.73

Tricérotine. — Pour préparer cet éther par la méthode de M. Berthelot, on a fait réagir, pendant dix heures, 25^{gr},50 d'acide cérotique sur 1^{gr},50 de dicérotine. Les deux corps avaient été finement pulvérisés afin de rendre le mélange intime.

Après double purification à la chaux éteinte et cristallisation dans la benzine, le produit fond à 76,5-77°. Les cristaux sont moins nets que pour la mono et la dicérotine. Ils sont formés de lamelles arrondies et minces contenant des aiguilles très fines.

Analyse élémentaire.

0^{gr},277 de matière ont fourni :

CO ²	0 ^{gr} ,803
H ² O.....	0,322

	Trouvé.	Calculé pour	
		$C^{27}H^{44}(C^{27}H^{44}O^8)^2$.	$C^{27}H^{44}(C^{27}H^{44}O^8)^2$.
C 0/0.....	79.06	79.06	79.28
H 0/0.....	12.91	12.83	12.88

Un essai de préparation de ce corps par double décomposition, au moyen de la trichlorhydrine et du cérotate d'argent, ne m'a donné que de mauvais résultats. Les deux corps, chauffés pendant quatre heures à 130-140°, n'ont pas réagi l'un sur l'autre.

Portés à 150-160°, ils ont donné de l'acide cérotique mélangé d'un peu de glycéride monocérotique. Cette réaction secondaire paraît due à l'altération de la trichlorhydrine et à la mise en liberté d'acide chlorhydrique.

II. — *Glycérides mélissiques.*

Ces éthers ont été préparés comme les glycérides cérotiques. Mêmes proportions de glycérine et d'acide ; mêmes températures. La purification et l'extraction ont été faites aussi de la même manière. Mais comme l'acide mélissique paraissait se combiner péniblement à la chaux éteinte à la température de 100°, j'ai chauffé le ballon contenant le mélange finement pulvérisé dans l'eau salée (106-108°).

A cette température, la purification a parfaitement réussi.

Monomélissine. — Même aspect et même solubilité que la *monocérotine*. Fond d'abord à 89°. Après lavage à l'alcool bouillant et cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 91,5-92°.

Analyse élémentaire.

0^{gr},314 de matière ont donné :

CO ²	0,875	Calculé pour $C^{27}H^{44} \begin{matrix} \diagup (OH) \\ \diagdown \end{matrix} C^{27}H^{44}O^8$.
H ² O.....	0,358	
	Trouvé.	
C 0/0.....	75.99	75.3
H 0/0.....	12.66	12.54

Dimélissine. — Tous les caractères de la dicérotine se retrouvent dans ce glycéride.

Fond d'abord à 90° après lavage à l'alcool et cristallisation dans la benzine, à 93°.

Analyse élémentaire.

0^{gr}, 290 de matière ont donné :

CO ²	0 ^{gr} , 835
H ² O.....	0, 339

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² $\begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (C ²⁰ H ³⁰ O ²) ² .
C 0/0.....	78.53	78.75
H 0/0.....	12.98	12.91

Trimélessine. — La remarque que j'ai déjà faite pour la *tricérotine* s'applique à la trimélessine.

Ce corps a une structure cristalline moins prononcée que la mono et la dimélessine. Fond à 89°.

Analyse élémentaire.

0^{gr}, 316 de matière ont fourni :

CO ²	0 ^{gr} , 920
H ² O.....	0, 372

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² $\equiv$ (C ²⁰ H ³⁰ O ²) ² .
C 0/0.....	79.4	80.05
H 0/0.....	13.08	13.05

Ainsi les éthers glycériques des acides cérotique et mélessique peuvent être obtenus de la même manière et aussi facilement que ceux des acides gras inférieurs et particulièrement des acides des graisses. Ils possèdent des propriétés analogues, et ce n'est pas par des raisons d'ordre chimique qu'on peut expliquer leur non-existence à l'état naturel.

N° 64. — Chlorures d'acides, amides, nitriles des acides cérotique et mélessique; par M. T. MARIE.

I. — Acide cérotique

Chlorure d'acide. — Le chlorure d'acide a été préparé par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant réagir en proportions moléculaires le perchlorure de phosphore sur l'acide parfaitement desséché, à la température du bain-marie.



a. En admettant provisoirement la formule $C^{26}H^{52}O^2$, on doit employer 208 de perchlore pour 396 d'acide.

20 grammes d'acide cérotique parfaitement pur, desséchés avec soin et pulvérisés finement, sont placés avec 11 grammes de PCl^5 dans un ballon de 400 centimètres cubes. Ce ballon est en communication, par un flacon intermédiaire, avec une trompe aspirante permettant de faire le vide. Tout l'appareil est desséché avec grand soin, et un tube contenant de la ponce sulfurique arrête l'humidité provenant de la trompe.

A froid, aucune réaction ne se produit, mais un léger échauffement suffit pour que l'acide chlorhydrique commence à se dégager. La réaction se continue alors d'elle-même. Au bout d'une demi-heure, elle commence à se ralentir et le ballon est porté à 100° . A cette température, la réaction se termine rapidement et l'oxychlorure de phosphore distille. Afin de débarrasser le produit d'un peu d'oxychlorure et surtout de perchlore de phosphore restant (ce produit ayant été employé en léger excès par rapport à la quantité théorique nécessaire), on porte pendant quelques minutes à la température de 150° - 160° , en substituant au bain d'eau un bain de limaille de fer. Le liquide est versé immédiatement dans un flacon sec, où il se solidifie en une masse onctueuse et blanche.

Le chlorure de cérotyle fond à 47° .

Il fume abondamment à l'air humide et se décompose immédiatement, par action de l'eau bouillante, en acide cérotique, fondant à $77^\circ,5$, et acide chlorhydrique.

Dosage du chlore. — Pour doser le chlore, on s'est contenté de chauffer à l'ébullition le chlorure d'acide avec de l'eau additionnée d'ammoniaque aqueuse, pour éviter toute perte d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, la liqueur a été additionnée d'un léger excès d'acide azotique dilué et filtré. L'acide gras resté sur le filtre a été lavé avec soin, d'abord à l'eau froide, puis finalement à l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique libre contenu dans la liqueur filtrée a été ensuite précipité par le nitrate d'argent, suivant la méthode ordinaire :

Matière.....			1,008
AgCl			0,332
-91			
-31			
109			
		Théorie pour	
	Trouvé.	$C^{26}H^{52}OCl.$	$C^{26}H^{50}OCl.$
Cl 0/0.....	8.15	8.86	8.56

Amide. — Cette amide a été obtenue en faisant réagir le chlorure

d'acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée, suivant la méthode appliquée par M. Kraft à l'acide stéarique (1).

34 grammes d'acide cérotique ont été transformés d'abord en chlorure d'acide par la méthode que je viens d'exposer, mais en ayant soin de laisser dans le liquide l'oxychlorure de phosphore formé. On évite ainsi toute décomposition, même partielle, du chlorure d'acide, et la réaction sur l'ammoniaque est absolument complète. Le liquide chaud a été versé d'une certaine hauteur dans l'ammoniaque aqueuse (densité 0,890) en grand excès, qu'on agitait vivement sans interruption.

L'amide brute obtenue est une masse blanche, grenue, se divisant facilement dans l'eau froide, et qu'il est très facile de débarrasser de l'ammoniaque en excès par des lavages répétés à l'eau froide et finalement à l'eau bouillante. Elle fond à 106°. Pour la purifier, on s'est basé sur sa facile solubilité dans l'alcool bouillant et son insolubilité dans l'éther. La solution alcoolique chaude, additionnée d'un grand excès d'éther, fournit un précipité blanc, grenu, fondant après le deuxième traitement à 109°. De nouveaux traitements n'élèvent pas ce point de fusion.

La cérotamide est insoluble à froid dans les dissolvants organiques, facilement soluble à chaud dans l'alcool et la benzine, insoluble à chaud et à froid dans l'éther.

Elle cristallise par refroidissement des solutions alcoolique et benzénique en grains extrêmement petits, arrondis ou ovales, mamelonnés à la surface. Ces grains se déplacent dans le champ du microscope en roulant sur eux-mêmes. Ils sont formés d'aiguilles rayonnantes extrêmement nettes.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Matière.....	0,999 ^{gr}
Azote.....	0,0336

	Trouvé.	Théorie pour	
		C ³⁶ H ⁷⁴ AzO.	C ³⁶ H ⁷² AzO.
Az 0/0.....	3.37	3.67	3.54

Nitrile. — Le nitrile stéarique bouillant à 274°,5 dans le vide, il était facile de prévoir, par analogie, que la température d'ébullition du nitrile cérotique serait voisine de 330°. J'ai essayé cependant de préparer ce corps par distillation de l'amide cérotique sur la moitié

(1) KRAFT, *D. ch. G.*, t. 15, p. 1728.

de son poids d'anhydride phosphorique, suivant le procédé qui réussit parfaitement pour les amides des acides gras moins élevés dans la série; mais le résultat a été négatif. Au-dessus de 300°, la masse s'est colorée, s'est décomposée partiellement et aucune distillation ne s'est produite.

Pour préparer ce corps, j'ai déshydraté l'amide correspondante à une température plus basse en employant un poids égal d'anhydride phosphorique. Pour séparer le nitrile formé, je me basais sur son insolubilité dans l'eau. La déshydratation se fait très rapidement dès la température de 150°; mais, pour qu'elle soit absolument complète, il est nécessaire d'élever la température à 250° et de la maintenir pendant une heure. Après refroidissement complet, le mélange est lavé à l'eau froide et à l'eau bouillante pour séparer les composés oxygénés du phosphore. Le résidu desséché est repris par l'alcool et la solution filtrée à l'ébullition. La dissolution du nitrile est toujours incomplète; la partie insoluble est noire, visqueuse, et représente évidemment un produit d'altération.

La solution alcoolique est, au contraire, parfaitement incolore.

Il est très facile de vérifier que le nitrile préparé ne contient pas d'amide. Il suffit pour cela de verser la solution alcoolique dans l'éther ordinaire. L'amide est insoluble, le nitrile y est très soluble, même à froid. Cette vérification pourrait servir en même temps de séparation, si la déshydratation avait été incomplète.

Le cérotonitrile est blanc, floconneux, très léger. Il fond à 58° et cristallise de l'alcool en longues aiguilles très fines, souvent recourbées et simulant alors des plaques dont elles dessineraient les bords. L'aspect de ces cristaux est absolument différent de celui des cristaux d'amide.

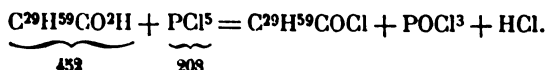
Le nitrile cérotique est très soluble dans tous les dissolvants organiques. Il se dissout facilement à froid, dans la benzine et l'éther ordinaire. Cette dissolution se produit même, quoique plus difficilement, avec l'éther de pétrole. C'est de tous les dérivés de l'acide cérotique, celui dont la solubilité est la plus grande.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Matière.....			0,625 ^{gr}
Azote.....			0,0224
		Théorie pour	
	Trouvé.	C ²² H ⁴² Az.	C ²² H ⁴¹ Az.
Az 0/0.....	3.58	3.85	3.71

II. — *Acide mélissique.*

Chlorure d'acide. — Il a été obtenu par la même méthode que le chlorure cérotique, en se basant sur l'équation.



J'ai fait réagir 3 grammes de perchlorure de phosphore sur 6 grammes d'acide desséché et pulvérisé grossièrement (à cause de la petite quantité de matière, j'ai employé un léger excès de chlorure).

L'appareil employé ici était identique à celui qui a été décrit pour le chlorure de cérotyle.

L'opération a été conduite de même. La seule particularité qui mérite d'être signalée, c'est que la réaction n'a commencé qu'à une température plus élevée, au moment où l'acide a commencé à fondre.

Le chlorure de mélissyle est un corps solide blanc, non cassant, fumant abondamment à l'air. L'eau le décompose facilement, mais à froid la décomposition est lente et superficielle, tandis qu'à l'ébullition, elle est complète et rapide. Il fond à 60°.

Dosage du chlore par la méthode indiquée pour le chlorure de cérotyle.

Matière.....		1,066 ^{nr}
AgCl.....		0,314
	Trouvé.	Théorie pour C ²⁹ H ⁵⁹ OCl.
Cl 0/0.....	7.29	7.54

Amide. — Elle a été obtenue aussi par l'action du chlorure d'acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Cette amide devant servir en partie à préparer le nitrile par déshydratation, j'ai employé 25 grammes d'acide mélissique que j'ai transformé d'abord en chlorure d'acide en faisant agir sur lui 14 grammes de perchlorure de phosphore à la température du bain-marie.

Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, j'ai versé goutte à goutte le liquide chaud dans de l'ammoniaque de densité 0,920.



Le produit brut obtenu fond à 110° et présente les caractères de l'amide cérotique. La purification a été faite par la méthode indiquée pour ce dernier corps. L'amide purifiée fond à 116°. Elle présente les caractères de solubilité et de cristallisation de l'amide cérotique.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Matière.....		gr
		0,602
Azote.....		0,0182
	Trouvé.	Théorie
		pour C ²⁰ H ⁴⁰ AzO.
Az 0/0.....	3.02	3.10

La méthode de Krafft s'applique donc parfaitement aux acides cérotique et mélissique. Les amides brutes obtenues sont presque pures et la purification a pour seul résultat d'élever le point de fusion de quelques degrés.

Nitrile. — Ce dérivé a été obtenu exactement par le même procédé que le nitrile cérotique, c'est-à-dire en chauffant l'amide pendant une heure avec la moitié de son poids d'anhydride phosphorique.

Le résidu lavé à l'eau, puis traité par l'alcool, m'a fourni une solution limpide, incolore du nitrile. La purification peut être faite par l'alcool et l'éther, comme pour le dérivé cérotique, mais il vaut mieux broyer les cristaux formés par refroidissement de l'alcool avec de la benzine froide. La purification est complète dès le premier traitement. En effet, le nitrile mélissique est très soluble à froid dans la benzine, tandis que l'amide est insoluble. Le nitrile mélissique est un corps solide, blanc, fondant à 70°. Sa solubilité est comparable à celle du nitrile cérotique. Il cristallise de même.

Dosage de l'azote.

Matière.....		gr
		0,648
Azote.....		0,0203
	Trouvé.	Théorie
		pour C ²⁰ H ³⁸ Az.
Az 0/0.....	3.13	3.22

N° 65. — Sur l'oxydation des acides des graisses;
par M. T. MARIE.

On admet généralement la présence de l'acide valérique ordinaire, parmi les produits d'oxydation des acides des graisses. Or, les autres acides volatils, caprique, pélargonique, cœnanthylique,

caproïque, butyrique, qui prennent naissance en même temps, sont tous des acides normaux. D'un autre côté, MM. Cahours et Demarçay (1) ont montré que c'est l'acide valérique normal qui se forme, par l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur les acides bruts destinés à la fabrication des bougies. La production de l'acide valérique ordinaire par oxydation paraissait donc une anomalie, surtout en raison de la constitution normale des acides des graisses, et j'ai repris l'étude de l'acide stéarique commercial, en me servant comme oxydant du permanganate de potasse en solution alcaline.

On dissout 125 grammes d'acide stéarique et 150 grammes de permanganate dans 15 litres d'eau additionnée de 60 grammes de potasse caustique et l'on maintient le liquide à la température de 80° jusqu'à décoloration complète (6 heures). Alors on ajoute de nouveau 150 grammes de permanganate dissous dans 5 litres d'eau. Après vingt-quatre heures, l'opération est terminée. On sépare, par décantation et filtration, la liqueur incolore du précipité d'oxydes de manganèse formés, et on la concentre jusqu'à 2 litres. Les acides volatils sont séparés, par addition d'un excès d'acide sulfurique et distillation de la moitié de la liqueur. La matière grasse insoluble, mise en liberté par l'acide sulfurique, est débarrassée par le même procédé des acides volatils solubles qu'elle avait entraînés avec elle.

L'opération précédente a été répétée 20 fois.

J'ai obtenu ainsi 25 à 30 litres d'une solution aqueuse ayant une odeur intense de beurre rance, que j'ai ramenée à 5 litres par évaporation, après avoir eu soin de neutraliser, au moyen de la soude.

Une nouvelle addition d'acide sulfurique en excès, suivie de la distillation de la presque totalité du liquide, m'a fourni enfin un liquide un peu opalescent, que j'ai saturé exactement avec de la baryte hydratée.

Par concentration, j'ai séparé d'abord des sels peu solubles, caprates, cenanthylates, etc.; puis, quand la liqueur est devenue presque sirupeuse, un sel recristallisant en lamelles dentelées. L'acide isolé bout à 195° et paraît constitué par un mélange des acides caproïque et valérique.

Le résidu sirupeux et incristallisable est évaporé à siccité (Poids : 50 grammes) et dissous dans un demi-litre d'alcool bouillant. Par refroidissement, il se forme un précipité floconneux, blanc, qui se réunit finalement au fond du liquide, en une masse presque solide. Cette partie insoluble, redissoute dans l'eau, m'a fourni

(1) CAHOIRS et DEMARÇAY, *Comptes rendus*, t. 89, p. 331.

facilement des lamelles légères à aspect gras, contenant 39,73 0/0 de baryum (Théorie pour valérate : 40,4). L'acide isolé bout à 184-185°.

En opérant dans les mêmes conditions avec les acides valérique normal et ordinaire, j'ai obtenu pour le premier 184°, pour le second 175°. L'odeur de l'acide obtenu est celle de l'acide normal.

Par conséquent, en me basant :

1° Sur la solubilité dans l'eau du sel de baryum et sur sa forme cristalline;

Sur la stabilité de la solution aqueuse de ce sel qui ne m'a jamais donné l'odeur de l'acide ordinaire;

2° Sur le point d'ébullition et l'odeur de l'acide isolé, je crois pouvoir conclure que c'est l'acide valérique normal qui prend naissance dans l'oxydation de l'acide stéarique commercial et non son isomère.

N° 66. — Sur les propriétés des acides cérotique et mélistique existant à l'état libre dans la cire d'abeilles; par M. T. MARIE.

J'ai publié dans ce bulletin (1) un procédé de préparation des acides cérotique et mélistique, existant à l'état libre dans la cire d'abeilles. Ce procédé permet de séparer complètement ces deux corps et de les obtenir en grande quantité. Je donne dans cet article leurs principales propriétés, ainsi que celles de leurs éthers méthyliques et éthyliques et de quelques cérolates.

I. ACIDE CÉROTIQUE. — C'est un corps blanc, translucide, nettement cristallisé en aiguilles, quand il est pur. Il fond à 77°,5 (non corrigé) (2), soit à 77°,9 (corr.).

Solubilité. — Il est facilement soluble à l'ébullition, dans les alcools éthylique et méthylique, dans la benzine et l'éther de pétrole; peu soluble à froid dans les mêmes dissolvants. Dans l'éther ordinaire, la solubilité est encore plus grande à chaud; elle reste appréciable à froid.

Cristallisation. — L'alcool éthylique donne des cristaux dont la

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris* (3), t. 44, p. 908.

(2) Dans mes publications antérieures, je me suis contenté de donner les points de fusion non corrigés; je voulais par là permettre de comparer mes chiffres avec ceux donnés antérieurement, dans les mêmes conditions, pour les autres acides gras supérieurs. Je reprendrai ces comparaisons dans un travail d'ensemble sur les variations de propriétés physiques (densités, indices de réfraction, points de fusion, etc.).

forme, même à l'œil nu, est variable avec le degré de pureté de l'acide.

1° *Acide cérotique contenant des matières neutres.* — Masse gélatineuse englobant beaucoup d'alcool. Elle est formée d'aiguilles microscopiques longues et flexibles, simulant les bords de plaques minces.

2° *Acide cérotique simplement mélangé d'acide mélissique.* — Cristaux courts, grenus, très tassés, se déposant rapidement au fond du liquide.

3° *Acide cérotique pur.* — Aiguilles microscopiques rayonnant nettement autour d'un point et formant ainsi de petites boules cristallines dispersées dans tout le liquide. A l'œil nu, ces petites boules, appuyées les unes sur les autres, se présentent sous l'aspect d'un réseau très délicat. Il suffit d'agiter pour que le réseau se brise et que les cristaux tombent au fond du liquide.

Il cristallise dans la benzine, en lamelles denses, constituées par des aiguilles très serrées, disposées de chaque côté d'une ligne plus ou moins brisée.

Enfin dans l'éther, il est en masses aplaties, blanches, dues à la réunion de grosses aiguilles rayonnantes.

Analyse élémentaire en tube ouvert.

1. 0^{gr},2935 d'acide ont donné :

CO ²	0 ^{gr} ,8445
H ² O	0,344

2. 0^{gr},305 d'acide ont donné :

CO ²	0 ^{gr} ,880
H ² O	0,353

3. 0^{gr},1845 d'acide ont donné :

CO ²	0 ^{gr} ,5315
H ² O	0,218

	Trouvé.			Calculé pour	
	I.	II.	III.	C ²⁵ H ⁵⁰ O ² .	C ²⁶ H ⁵² O ² .
C 0/0.	78.48	78.68	78.56	78.53	78.78
H 0/0.	13.02	12.86	13.12	13.09	13.13

Ether méthylique. — Cet éther, préparé par la méthode ordinaire et cristallisé dans l'alcool méthylique, se présente en aiguilles microscopiques à aspect nacré.

Il fond à 60°. Le point de fusion s'élève et se fixe à 62°,5 par cristallisation dans l'éther ordinaire.

Nafzger (1) indique 60° pour le point de fusion. Cette indication est inexacte : elle correspond à un mélange de cérotate et de mélissate de méthyle.

La solubilité de cet éther dans les dissolvants est analogue à celle de l'acide libre.

0^{gr},242 de matière ont fourni :

CO ₂			0 ^{gr} ,701
H ₂ O.....			0.288
		Calculé pour	
	Trouvé.	C ¹⁸ H ³⁴ O ² .CH ³ .	C ¹⁸ H ³⁴ O ² .CH ³ .
C 0/0.....	79.00	78.78	79.02
H 0/0.....	13.22	13.13	13.17

Ether éthylique. — Son aspect nacré est moins prononcé que pour le précédent, dont il se distingue encore par une plus grande solubilité dans l'éther ordinaire.

Simplement cristallisé dans l'alcool, il fond à 58-58°,5 après cristallisation dans l'éther, à 60°,5. Nafzger indique 59°,60. L'inexactitude signalée précédemment se retrouve dans ce second éther.

0^{gr},306 de matière ont fourni :

CO ₂			0 ^{gr} ,887
H ₂ O.....			0,364
		Calculé pour	
	Trouvé.	C ¹⁸ H ³⁴ O ² .C ² H ⁵ .	C ¹⁸ H ³⁴ O ² .C ² H ⁵ .
C 0/0.....	79.05	79.02	79.26
H 0/0.....	13.21	13.17	13.20

Sels. — Les cérotates métalliques ont été décrits par Nafzger (*loc. cit.*). Bien que l'acide employé par cet auteur fut probablement mélangé d'acide mélissique, j'ai cru inutile de refaire cette étude, parce que les sels des deux acides des cires ont des propriétés très analogues.

Je me suis contenté de préparer les sels de baryum, de magnésium et d'argent qui présentaient un intérêt particulier, soit pour la fixation du poids moléculaire, soit pour la préparation de cet acide à l'état de pureté.

1° *Sel de baryum.* — Il est en petites masses arrondies à formes nettes, translucides, assez denses et se déposant rapidement au

(1) NAFZGER, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 224, p. 225.

fond du liquide. Cet aspect le différencie tout à fait du précipité floconneux que fournit l'acide cérotique impur.

Deux dosages de baryum m'ont donné 14.83 [théorie pour $(C^{25}H^{40}O^2)_2Ba$, 15.23].

2° *Sel de magnésium*. — L'acide cérotique pur, en solution alcoolique bouillante à 1 0/0, ne donne pas de précipité par addition d'acétate de magnésium.

Pour obtenir le précipité blanc de cérotate de magnésium, il faut laisser refroidir la solution jusqu'à 50° et, fait assez caractéristique, le sel ainsi préparé ne se redissout plus quand on porte de nouveau la liqueur à l'ébullition. L'acide cérotique contenant de l'acide mélissique donne immédiatement un précipité dans les mêmes conditions.

3° *Sel d'argent*. — Précipité blanc floconneux qu'on prépare en additionnant une solution alcoolique légèrement ammoniacale d'acide cérotique d'un léger excès d'azotate d'argent.

Ce sel, desséché et finement pulvérisé, est lavé à l'eau et à l'alcool bouillant, jusqu'à disparition complète de l'excès d'azotate d'argent.

Deux dosages par calcination m'ont fourni 22.01 et 22.32 0/0 d'argent (théorie pour $C^{25}H^{40}AgO^2$, 22.09).

II. ACIDE MÉLISSIQUE. — Il présente le même aspect que l'acide cérotique, mais avec structure cristalline plus prononcée.

Il fond exactement à 90° (non corrigé); à 90°,6 (corrigé). Il est assez facilement soluble dans l'alcool éthylique et la benzine bouillants, à peu près insoluble à froid. Quand il est pur, il est presque insoluble dans l'alcool méthylique chaud et dans l'éther, sa solubilité paraît inférieure à 1 0/0. Nous avons vu qu'au contraire, l'acide cérotique se dissolvait facilement dans ces deux liquides, ce qui nous explique pourquoi ils donnent de si bons résultats dans les séparations. On peut admettre sans exagération que, dans les conditions expérimentales que j'ai indiquées, la différence de solubilité est dans le rapport de 1 à 50. On ne rencontre pas de différence semblable avec l'alcool et la benzine, pour lesquels la variation de la solubilité des acides cérotique et mélissique paraît régulière, c'est-à-dire en rapport avec le poids moléculaire

0^{gr},344 d'acide mélissique ont fourni :

CO ²	1 ^{gr} ,004
H ² O.....	0,415

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{40}O^2$.
C 0/0.....	79.59	79.64
H 0/0.....	13.4	13.28

La description qui précède s'applique à l'acide mélissique obtenu par la méthode à la chaux potassée que j'ai exposée. Lorsque ce corps a été préparé sans avoir subi cette action, il possède bien le même point de fusion ainsi que ses éthers, mais il présente avec le précédent deux différences d'ordre secondaire que je crois devoir signaler. Il donne à l'analyse une proportion un peu plus forte de carbone et, quand il est solidifié, il n'a pas une structure cristalline aussi nette. Je ne connais pas encore la cause de ces légères divergences.

Ether méthylique. — Il a été obtenu par cristallisations fractionnées du mélange de cérotate et de mélissate de méthyle dans l'éther ordinaire. Il possède le même aspect fortement nacré que l'éther cérotique correspondant. Il fond à $74^{\circ},5$.

Ether éthylique. — Cet éther a été obtenu en partant de l'acide libre et en appliquant la méthode ordinaire. Son aspect est semblable à celui du cérotate d'éthyle. La solubilité est comparable à celle de l'acide libre, sauf pour l'éther ordinaire dans lequel il est plus soluble. Il fond à 73° .

N° 67. — Sur quelques dérivés métalliques de la dithioacétylacétone; par M. V. VAILLANT.

Dans une communication précédente (*C. R.*, t. 129, p. 647), j'ai signalé l'existence des dithioacétylacétonates de sodium et de cuivre; je décris aujourd'hui ces composés avec plus de détails, ainsi que quelques autres dérivés métalliques de la dithioacétylacétone.

Dérivé sodé. — En dissolvant la dithioacétylacétone dans l'éther absolu et projetant dans la solution quelques fragments de sodium, on observe d'abord un assez vif dégagement d'hydrogène et il se forme peu à peu un composé solide qui se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe jaune.

La réaction ne tarde pas à se ralentir notablement; il faut employer le sodium en lamelles aussi minces que possible, car le dérivé sodé est insoluble dans l'éther, et le sodium se recouvre bientôt d'une croûte solide qui tend à le préserver de toute attaque ultérieure. On fait la préparation dans un petit ballon qu'on agite vivement de temps en temps. On termine en adaptant le ballon à

un appareil à reflux et en opérant à la température d'ébullition de l'éther ; mais il est néanmoins assez difficile d'arriver à une dissolution complète du sodium.

Ce dérivé sodé, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Poids de la matière.....	0,412 ^{gr}
Poids de sulfate de sodium.....	0,186
d'où :	
Na 0/0.....	14.67

Le nombre théorique calculé pour la formule $C^{10}H^{12}S^2O^4Na^2$ est 15,03 0/0.

Le dosage du soufre a donné :

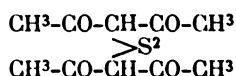
Poids de la substance.....	0,705 ^{gr}
Poids du sulfate de baryte.....	1,079
d'où :	
S 0/0.....	21.13

La théorie exigerait 20,91 0/0.

On obtient dans la préparation un résultat plus avantageux en employant le procédé qui donne généralement à l'état de pureté et cristallisés les dérivés sodés des β -dicétones et des éthers cétoniques qui possèdent le groupement CH^3 compris entre deux groupements carbonyles.

On dissout la dithioacétylacétone dans l'éther absolu et on ajoute la quantité théorique d'éthylate de sodium en solution dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu et dilué ensuite dans l'éther anhydre. On obtient aussi un abondant précipité cristallin jaune pâle. Ce précipité est lavé à l'éther, essoré et séché à l'étuve.

Les résultats de l'analyse donnée plus haut montrent que deux atomes d'hydrogène de la dithioacétylacétone, dont la formule probable est



ont été remplacés par deux atomes de sodium. Sans que nous en donnions de vérification directe pour le moment, il est vraisemblable d'admettre que ce sont les deux atomes d'hydrogène du chaînon central, d'après ce que les travaux de M. A. Combes et de M. L. Claisen ont mis en évidence pour les dérivés métalliques des dicétones.

Le dithioacétylacétonate de sodium cristallise en petites paillettes

microscopiques d'un jaune clair ; on l'obtient en groupements mamelonnés par l'évaporation dans le vide de la solution aqueuse. Il possède une odeur spéciale rappelant celle de la dithioacétylacétone et provoquant l'éternuement. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène. Ce sel se conserve sans altération à l'air sec ; chauffé au-dessus de 150°, il se décompose en charbonnant et se boursoufflant notablement avec production d'acétylacétone (pentanedione 2,4) et d'une petite quantité d'une huile sulfurée à odeur infecte. La solution aqueuse, chauffée à l'ébullition, se détruit en donnant un liquide rouge et dépôt de soufre.

Dérivé potassé. — Ce composé s'obtient facilement, comme le dérivé sodé, en faisant agir l'éthylate de potassium sur une solution étherée de dithioacétylacétone.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Poids de la matière.....	0,755 ^{gr}
Poids du sulfate de potassium.....	0,387
d'où :	
K 0/0.....	22.98

Le nombre théorique correspondant à la formule $C^{10}H^{12}S^2O^4K^2$ est 23,07 0/0.

Le dithioacétylacétonate de potassium, précipité de solutions suffisamment étendues, se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline jaune pâle, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène.

Ce dérivé potassé, ainsi que le dérivé sodé décrit précédemment, est alcalin à la phtaléine du phénol. Traités par les acides étendus, ces composés régénèrent la dithioacétylacétone. A l'air humide, ils se décomposent lentement.

Dithioacétylacétonate de magnésium. — On l'obtient en faisant agir une solution aqueuse de dithioacétylacétonate alcalin sur un sel soluble de magnésium.

On trouve à l'analyse :

Poids de la matière.....	0,902 ^{gr}
Poids de la magnésie.....	0,128
d'où :	
Mg 0/0.....	8.65

Le nombre théorique correspondant à la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)Mg$ est 8,77 0/0.

Ce dérivé ainsi préparé est une poudre cristalline jaune, peu

soluble dans l'eau. Elle ne se décompose pas à la température de 100°.

Dithioacétylacétonate de nickel. — On prépare ce dérivé par double décomposition. On obtient un précipité formé de cristaux microscopiques d'un vert pâle.

L'analyse a donné :

Poids de la matière.....	0,617 ^{gr}
Poids de l'oxyde NiO.....	0,142
d'où :	
Ni 0/0.....	18.11

Le nombre théorique correspondant à la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)Ni$ est 18,49 0/0.

Le dithioacétylacétonate de nickel cristallise dans le système quadratique en prismes microscopiques surmontés de la pyramide quadratique. Il ne se décompose pas à la température de 120°. Il est notablement soluble dans l'alcool bouillant.

Dithioacétylacétonate de cobalt. — Ce dérivé se prépare, comme les précédents, par double décomposition.

L'analyse a donné :

Poids de la matière.....	0,731 ^{gr}
Poids de l'oxyde Co^3O^4	0,179
d'où :	
Co 0/0.....	18.03

Le nombre théorique correspondant à la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)Co$ est 18,49 0/0.

Le dithioacétylacétonate de cobalt est un sel d'un rose sale cristallisé en très petits octaèdres quadratiques. Il est insoluble dans l'eau ; il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant.

Dithioacétylacétonate de cuivre. — Ce sel peut encore se préparer par double décomposition, mais on l'obtient beaucoup plus facilement en versant de l'acétate de cuivre dans une solution alcoolique ou éthérée de dithioacétylacétone et en agitant vivement. Il se forme ainsi un volumineux précipité d'un beau vert formé de cristaux microscopiques.

Ce composé est insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; il se dissout bien dans le chloroforme et, par évaporation, il se dépose en très petits octaèdres d'un vert sombre paraissant appartenir au système cubique. La cristallisation s'effectue mieux en frottant avec une

baguette de verre les parois du vase qui renferme la solution. Lorsqu'on néglige cette précaution, la substance a une forte tendance à se déposer en croûtes gommeuses amorphes.

L'analyse a donné :

Poids de la matière.....	0,652 ^{gr}
Poids du cuivre.....	0,124
d'où :	
Cu 0/0	19.02

Le nombre théorique est 19,50 0/0 pour la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)Cu$.

L'analyse a été faite en transformant en sulfate et dosant le cuivre par voie électrolytique.

Ce corps se décompose à une température d'environ 100° en donnant, comme le dérivé sodé, de l'acétylacétone et des traces de combinaisons sulfurées à odeur très désagréable et persistante rappelant celle des mercaptans ou de la thiocétone. Ces derniers produits ne se forment, d'ailleurs, qu'en quantité extrêmement faible, même lorsqu'on opère sur un poids notable de matière.

Dithioacétylacétonate ferrique. — Ce dérivé se prépare par double décomposition.

On a trouvé à l'analyse :

Poids de la matière.....	0,856 ^{gr}
Poids de Fe^2O^3	0,142
d'où :	
Fe 0/0.....	11.62

La quantité théorique correspondant à la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)_3Fe^2$ est 12,55 0/0.

Le dithioacétylacétonate ferrique est une poudre cristalline rouge foncé, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool en petite quantité en donnant néanmoins une coloration d'un rouge extrêmement intense. Cette coloration se produit également lorsqu'on ajoute une goutte de perchlorure de fer à une trace de dithioacétylacétone en solution éthérée ou alcoolique, et cette réaction est d'une sensibilité comparable à celle du sulfocyanate de potassium ou d'ammonium avec les sels de fer au maximum. Ce dérivé ferrique se dissout bien dans le chloroforme.

Dithioacétylacétonate d'aluminium. — On l'obtient encore par double décomposition. C'est une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre.

Ce dérivé, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Poids de la matière.....	0 ^{gr} ,907
Poids de l'alumine.....	0,107
d'où :	
Al 0/0.....	6.30

Le nombre théorique correspondant à la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)^3Al^3$ est 6,47.

Le dithioacétylacétonate d'aluminium est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; il se dissout bien dans le chloroforme.

Dithioacétylacétonate uranique. — Ce sel peut s'obtenir par double décomposition sous forme de cristaux microscopiques d'un rouge orangé, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud. La solution alcoolique laisse déposer par refroidissement et évaporation de petits cristaux tabulaires d'apparence nacréée. On le prépare encore en agitant vivement une solution concentrée d'acétate d'uranium avec de la dithioacétylacétone en solution benzénique ou chloroformique.

Ce dérivé a donné à l'analyse :

Poids de la matière.....	0 ^{gr} ,459
Poids de l'oxyde d'uranium.....	0,239
d'où :	
U 0/0.....	44.21

Le nombre théorique correspondant à la formule $(C^{10}H^{12}S^2O^4)UO^2$ est 45,07 0/0.

Les dithioacétylacétonates de manganèse et de bismuth sont, le premier une poudre amorphe blanche, le second un précipité cristallin de couleur jaunâtre.

L'analyse de la plupart de ces dérivés métalliques de la dithioacétylacétone peut se faire par simple calcination ; cependant, pour quelques-uns d'entre eux et notamment pour le sel ferrique et le sel d'uranium, il vaut mieux employer le procédé indiqué par M. A. Combes pour l'analyse des dérivés métalliques des dicétones ; on attaque la substance par l'acide nitrique et l'on dose ensuite le métal dans la solution par les procédés ordinaires.

Dans une prochaine note, je donnerai les résultats de l'action des iodures alcooliques et des chlorures d'acides sur le dérivé sodé de la dithioacétylacétone.

(Travail fait au laboratoire de M. Buisine, à la Faculté des sciences de Lille.)

N° 68. — Étude chimique d'un nouveau composé d'antipyrine et d'aldéhyde formique (*formopyrine*) (1); par M. E. MARCOURT.

En étudiant l'action des aldéhydes sur l'antipyrine, j'ai obtenu avec une remarquable facilité une combinaison de ce dernier corps avec l'aldéhyde formique.

Ce composé possède une grande stabilité. Pour le préparer, il suffit de mélanger une solution d'aldéhyde formique du commerce, solution à 40 0/0 environ avec une solution aqueuse d'antipyrine.

J'ai d'ordinaire employé une solution d'antipyrine au tiers et mélangé les deux solutions en proportions telles qu'il y eût en présence poids moléculaires égaux d'antipyrine et de formol. C'est ainsi que l'on paraît obtenir les meilleurs rendements.

Au bout de huit à dix jours, au fond du flacon où les liqueurs ont été mélangées, il se forme un précipité cristallin très dense qu'une simple décantation sépare aisément du liquide surnageant.

La dessiccation à l'air sur plaque poreuse débarrasse ce produit de l'aldéhyde formique entraînée mécaniquement. La dissolution du précipité cristallin dans l'alcool à 90° donne, par évaporation lente du dissolvant de forts beaux cristaux ayant mêmes caractères que ceux du corps brut.

Le produit cristallisé dans l'alcool, présentant plus de garanties de pureté, sera seul étudié dans la suite de ce travail.

Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de C et de H.

	I.	II.	III.	IV.
Substance.....	0,5052 ^{gr}	0,2500 ^{gr}	0,2500 ^{gr}	0,5008 ^{gr}
H ² O.....	0,2965	0,1365	0,1454	0,2638
CO ²	1,2204	0,6087	0,6088	1,2039

	Trouvé.				Calculé pour (C ¹² H ¹⁴ As ⁴ O ⁴).
	I.	II.	III.	IV.	
H 0/0.	6.58	6.06	6.46	5.97	6.42
C 0/0.	65.88	66.40	66.41	65.66	66.05

(1) Résumé d'une thèse pour le doctorat en médecine, soutenue à Bordeaux le 30 janvier 1895.

Dosage de l'azote.

Substance.....	0 ^{gr} , 1508	
Volume de Az.....	16 ^{cc} , 6	
T.....	19°	
H.....	746 ^{mm} , 8	
	Trouvé.	Calculé pour (C ¹² H ¹⁴ Az ¹⁴ O ⁸).
Az 0/0.....	12.42	12.84

Avec le procédé Kjeldahl-Henninger (modifié par M. Denigès et utilisable pour la formopyrine, à condition de chauffer longtemps (8 heures dans cette analyse), on trouve

Az 0/0.....	12.42
-------------	-------

Poids moléculaire. — Détermination cryoscopique avec l'acide acétique.

Poids de substance.....	1 ^{gr} , 50	
Poids du dissolvant.....	25 ^{gr}	
Point de congélation de l'acide employé.....	16°, 5	
Point de congélation de la solution.....	15°, 4	
	Trouvé.	Calculé pour (C ¹² H ¹⁴ Az ¹⁴ O ⁸).
M = 39 $\frac{6}{16°, 5 - 15°, 4}$	212.55	218

La formule du produit étudié dans ce travail correspond à la somme des formules de l'antipyrine et du formol; la constitution, que nous étudierons plus loin, confirme qu'il est un produit d'addition de ces deux corps et peut les reproduire par dissociation. Pour cette raison, je lui ai donné le nom de formopyrine.

Caractères physico-chimiques. — L'évaporation de la solution alcoolique de formopyrine donne naissance à des cristaux appartenant au système monoclinique étudiés par M. Goguel, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux (2).

Les cristaux de formopyrine sont peu sensibles à l'action de l'air sec ou humide, de la lumière. Par contre, sous l'influence du vide sec, de la chaleur à 110°, les cristaux de formopyrine deviennent opaques. La formule des cristaux modifiés, tout en restant très voisine de celle de la formopyrine, tend cependant vers celle de l'antipyrine. Plongés dans une solution d'aldéhyde formique, ces cristaux opaques reprennent très lentement leur transparence.

(1) GOGUEL, *Bulletin de la Société française de minéralogie*, février 1895, p. 27-31.

Cette propriété est vraisemblablement due à une dissociation de la formopyrine et non à une déshydratation, car la perte de poids sous l'action d'une température de 100-110°, maintenue plusieurs heures, est de 3 0/0 à peine et, dans la masse qui cesse d'être homogène, on observe des parties rosées et des points rougeâtres.

La formopyrine fond à 142°. Plus fortement chauffée, elle se décompose et l'on perçoit l'odeur du pyrrol.

La formopyrine est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther, la benzine.

Parmi ses dissolvants on trouve : le chloroforme, l'acide acétique, l'acide lactique et surtout l'alcool à 90 degrés centésimaux qui, à la température de 8-9°, dissout 12 0/0 de formopyrine.

Enfin, les solutions, même très diluées en général, des acides forts dissolvent aisément la formopyrine avec production de combinaisons salines relativement stables, qui seront étudiées plus loin.

Les réactifs de l'antipyrine sont, avec quelques légères différences, ceux de la formopyrine.

L'insolubilité de la formopyrine dans l'eau, la précipitation des solutions aqueuses acides de ce corps par neutralisation de la liqueur et des solutions alcooliques, par addition d'un grand excès d'eau, ne permettront pas de le confondre avec l'antipyrine.

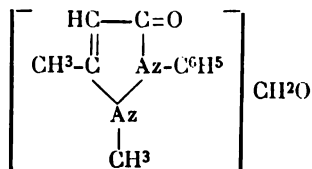
D'autre part, tandis qu'une solution d'acide oxalique dans l'acide sulfurique concentré ne donne rien avec l'antipyrine, on obtient par addition de formopyrine à cette solution une liqueur fortement colorée en jaune.

A chaud, sous l'influence du réactif oxalo-sulfurique, un mélange d'antipyrine et d'aldéhyde formique donne une liqueur jaunâtre.

L'oxalate de potasse détermine, dans une solution très légèrement acide de formopyrine, un précipité dense d'oxalate de formopyrine insoluble.

La formopyrine a des propriétés réductrices à peine sensibles, dues sans doute à des traces d'impuretés.

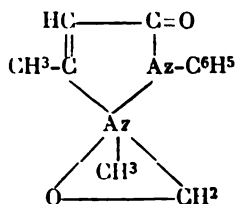
Constitution. — L'action du vide sec, de la chaleur, l'analyse des cristaux opaques, les réactions de la formopyrine montrent que le noyau de l'antipyrine subsiste dans ce nouveau corps, ce qui permet d'écrire sa formule de la façon suivante :



Ce CH^2O ne peut se fixer sur l'antipyrine que grâce aux valences supplémentaires que les atomes de Az peuvent développer : 1° Sur quel Az se fixera CH^2O ? 2° comment s'effectuera la liaison?

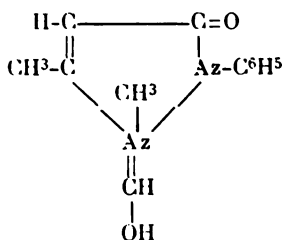
1° CH^2O , groupement aldéhydique, a des tendances acides et se fixera plutôt sur un Az à propriétés basiques, c'est-à-dire sur l'Az lié à CH^3 , l'autre Az lié à un radical phényle, étant plus électro-négatif;

2° On sait que dans un groupement aldéhydique $\text{C}=\text{O}.\text{H}$, le point de rupture se trouve au niveau de la double liaison. Il est donc logique d'admettre que c'est par suite de la dislocation de ce double lien que la liaison s'effectuera entre l'Az méthylique et CH^2O , ce qui donne

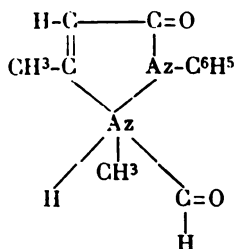


formule qui rend compte de ce fait que la formopyrine ne présente pas de propriétés réductrices.

On peut concevoir deux autres modes d'union de CH^2O à Az, d'abord



formule peu vraisemblable, car il n'existe pas de produits d'addition où C soit ainsi lié à Az, puis

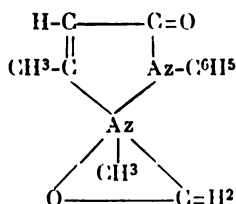


Cette formule, analogue à celle adoptée par MM. Béhal et Choay pour le déhydrochloralantipyrine, ne peut être admise pour la formopyrine.

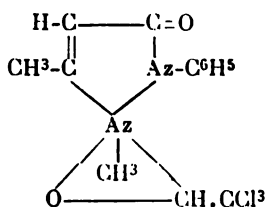
Si dans ce corps il existait un groupement $C=O.H$, la formopyrine aurait, ce qui n'est pas, des propriétés réductrices très marquées.

D'autre part, il faudrait admettre qu'un H, se séparant du groupement auquel il est lié, vienne se fixer directement sur Az.

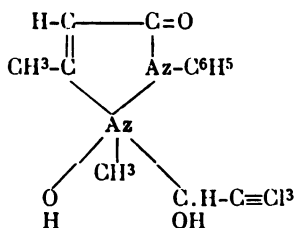
Ces considérations montrent bien que l'on doit écrire la formopyrine



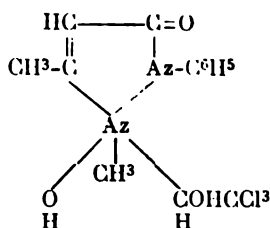
Peut-être, par raison d'analogie, pourrait-on écrire le déhydrochloralantipyrine



ce qui entrainerait pour le chloralantipyrine la formule



au lieu de



Sels de formopyrine.

La formopyrine est soluble dans les acides et le plus souvent, ainsi qu'il a été dit précédemment, il se produit une combinaison définie, facilement isolable et qui, dans les cas observés, a toujours été nettement cristalline.

Les sels de formopyrine obtenus avec les acides minéraux ont été préparés :

1° Avec les acides dilués au 1/10°;

2° Avec les acides concentrés,

les produits obtenus différant parfois, suivant la concentration de l'acide.

L'acide concentré ou dilué était versé à l'ébullition et, peu à peu, sur de la formopyrine pulvérisée jusqu'à dissolution complète de la substance. La liqueur, toujours jaune brunâtre à ce moment, laissait se déposer par refroidissement, et parfois avec une extrême lenteur, le sel de formopyrine correspondant à l'acide employé.

Caractères des sels de formopyrine. — Ces sels sont généralement blancs, toujours cristallisés dans les combinaisons étudiées (1). Ils ont une amertume intense et une saveur acide, à part l'oxalate qui est insoluble.

Les sels de formopyrine sont solubles dans l'eau et stables, alors, en présence de traces d'acide libre, ces traces d'acide étant fournies si l'eau n'a pas été acidulée au préalable, par la dissociation d'une partie du sel.

Les alcalis déplacent facilement l'acide des combinaisons salines de la formopyrine, et ce corps, mis en liberté, se précipite dans l'eau, où il est totalement insoluble.

Le titrage acidimétrique est aisément applicable aux sels de formopyrine comme aux sels d'alcaloïdes.

Chlorhydrate.

Avec l'acide au 1/10°, on obtient un feutrage de fines aiguilles blanc d'argent; avec l'acide concentré, d'assez gros cristaux tricliniques. Ces deux produits sont identiques, même résultats à l'analyse; les cristaux donnent, par dissolution dans l'eau et évaporation, des aiguilles semblables à celles obtenues avec l'acide dilué.

Ce sel possède une amertume intense; il est altérable à la lumière qui le colore assez vite en jaune. Sa solution aqueuse se colore en rouge, surtout à chaud et en présence d'un excès d'acide libre. Il est bon de le sécher sur plaque poreuse, la dessiccation sur papier filtré étant trop lente et le sel s'altérant alors sur les bords.

(1) Voir pour leur forme cristalline : GOGUEL, *Bulletin de la Société française de minéralogie*, février 1935, p. 27-31.

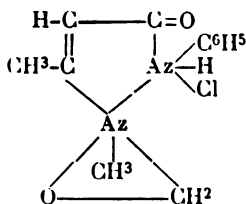
On trouve à l'analyse :

	HCl 0/0.
Par titrage acidimétrique.....	14.41
Par titrage avec AzO^3Ag	14.41
Calculé pour (Formopyrine).....	14.35

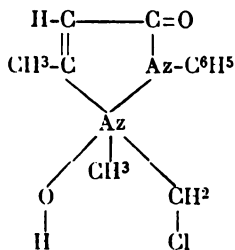
L'analyse montre que ce chlorhydrate est un produit d'addition résultant de l'union de 1 molécule de formopyrine avec 1 molécule d'acide chlorhydrique.

Les produits de dissociation du chlorhydrate de formopyrine (dissociation qui s'effectue facilement sous l'action de l'eau, par exemple, jusqu'à ce que la solution soit acide) sont de l'acide chlorhydrique et de la formopyrine, ce qui montre que la combinaison avec l'acide chlorhydrique se produit sans altération profonde du noyau de la formopyrine.

Il résulte de ce qui précède que HCl doit se fixer sur la formopyrine, grâce aux deux valences supplémentaires que l'Az, lié au radical phényle, est susceptible de développer. On aurait donc la formule suivante :



On pourrait concevoir un autre mode de fixation de HCl



mais cette formule ne peut être admise, car, si elle était exacte, ce chlorhydrate, en se dissociant, devrait donner du chlorure de méthyle et de l'antipyrine, et non de l'acide chlorhydrique et une base insoluble dans l'eau.

Sulfates.

1° Avec l'acide dilué, on obtient rapidement, par refroidissement de la liqueur, des houppes soyeuses formées de fines aiguilles.

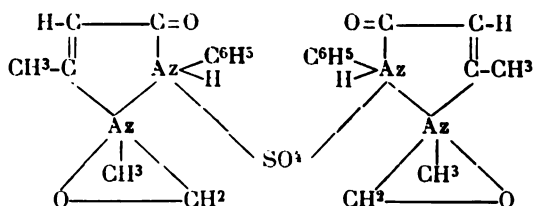
Leur saveur est moins amère que celle du chlorhydrate, leur solubilité dans l'eau beaucoup moindre.

On trouve à l'analyse les chiffres suivants :

SO ⁴ H ² 0/0.....	20.00	
		Calculé pour
	(C ¹² H ¹⁴ Az ² O ²) ² SO ⁴ H ² .	(C ¹² H ¹⁴ Az ² O ²) ² SO ⁴ H ² .
SO ⁴ H ²	18.34	31.00

L'excès d'acide trouvé dans toutes les analyses (1,7 0/0 en moyenne) s'explique par la difficulté qu'il y a à débarrasser les aiguilles cristallines de l'excès d'acide au milieu duquel elles se sont formées.

Il n'y a, malgré tout, pas d'hésitation possible entre les deux formules ; on est conduit à attribuer au sulfate formé avec l'acide dilué la formule



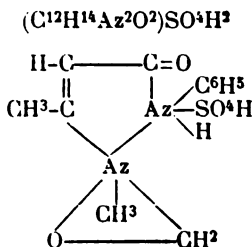
analogue à celle du chlorhydrate ;

2° Avec l'acide concentré, on obtient des cristaux rosés qui se forment beaucoup plus lentement.

On trouve à l'analyse :

SO ⁴ H ² 0/0.....	34.00
---	-------

ce qui, malgré le grand excès d'acide (plus explicable encore que pour l'autre sulfate formé dans un milieu beaucoup moins acide), doit conduire à la formule



Azotate.

1° Avec l'acide dilué, on obtient un feutrage de petites aiguilles très fines, extrêmement amères.

Il faut ajouter l'acide par très petites portions et le diluer au moins au 1/10°, car un excès d'acide, une fois que la formopyrine est dissoute, provoque une coloration brune du liquide qui dégage alors une forte odeur de nitrobenzène, et le produit, qui cristallise par refroidissement, est fortement coloré ;

2° Avec AzO^3H concentré à chaud, la réaction est très vive. Il se forme des cristaux jaunâtres, à odeur de nitrobenzène. Ces cristaux n'ont pas été analysés.

Analyse du produit obtenu avec AzO^3H dilué.

	AzO^3H 0/0.
Titrage acidimétrique.....	12.85
Titrage avec le chlorure ferreux.....	12.93
Calculé pour $(\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2)^2\text{AzO}^3\text{H}$	12.62

ce qui conduit à admettre la formule suivante :

*Phosphate.*

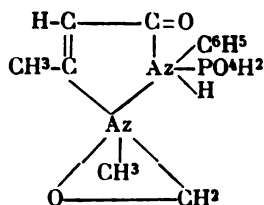
La formopyrine se dissout partiellement dans l'acide au 1/10°, mais l'addition d'acide phosphorique officinal non dilué est nécessaire pour terminer la solution.

Le phosphate se dépose lentement ; aucun dépôt ne se forme, même si l'acide phosphorique officinal a été ajouté en trop grand excès. Le liquide, dans ce cas, a pris, comme dans le cas de l'acide azotique non dilué versé sur de la formopyrine, une coloration jaune brun intense.

Ce phosphate est formé de fines aiguilles blanches qui entraînent toujours avec elles un peu d'acide phosphorique libre, ce qui explique les résultats trop élevés trouvés dans les dosages.

	PO^4H^3 0/0.
Titrage acidimétrique.....	34.5
Titrage avec la solution d'azotate d'uranium....	34.0
Calculé pour $\text{PO}^4\text{H}^3(\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2)$	31.0

Il semble néanmoins que l'on doive admettre la formule



Oxalate.

L'addition d'une solution aqueuse, saturée à froid d'acide oxalique à de la formopyrine, dissout ce corps ; mais sitôt la dissolution effectuée, il se forme à l'ébullition un précipité micro-cristallin insoluble dans l'eau.

Si l'on opère avec une dissolution d'acide oxalique plus diluée, l'oxalate se dépose par refroidissement de la liqueur, sous forme de fines aiguilles soyeuses, à saveur très légèrement acide et insolubles dans l'eau, ce qui permet d'éliminer facilement l'excès d'acide.

Le produit obtenu est le même dans les deux cas. Il donne à l'analyse des chiffres correspondant à l'union d'une molécule d'acide oxalique avec 1 molécule de formopyrine.

Les acides acétique, lactique, tartrique ne paraissent pas fournir de composés avec la formopyrine.

(Travail fait au laboratoire de M. Denigès, à la Faculté de médecine de Bordeaux.)

N° 69. — Étude sur un dibromure de camphène ; par M. A. REYCHLER.

Un travail de MM. E. Jünger et A. Klages, paru dans le dernier numéro des *Berichte* (1), me force à publier dès maintenant ce que j'ai appris de l'action du brome sur le camphène.

J'ai fait deux essais, le premier d'après la méthode de M. Wallach (2), en ajoutant 1 molécule de brome à du camphène dissous dans 4 volumes d'alcool et 4 volumes d'éther. Précipitant le mélange par l'addition d'eau et lavant le produit par une solution de carbonate de soude, j'ai obtenu une huile dont le poids était considérablement supérieur au poids calculé pour un corps homogène

(1) *D. ch. G.*, t. 29, p. 544.

(2) *Annalen*, t. 230, p. 233.

de la formule $C^{10}H^{15}Br$. A la distillation dans le courant de vapeur, il passa lentement une huile incolore ayant sensiblement la composition d'un camphène monobromé (39,5 0/0 de brome au lieu de 37,2). Mais j'obtins, en outre, un résidu de distillation solidifiable à froid. Par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, il se laissa transformer en une substance incolore, fusible à 90° , se solidifiant à $88^{\circ},5$ et cristallisant en prismes aplatis biréfringents. Par calcination avec la chaux, la teneur en brome fut trouvée 53,93 0/0 (la formule $C^{10}H^{16}Br^2$ exige 54,05 0/0). La substance ne cède qu'une partie de son brome à une solution alcoolique bouillante de nitrate d'argent.

Pour le deuxième essai, j'ai ajouté le brome à une solution fortement refroidie de camphène dans l'éther de pétrole. Après avoir lavé le mélange au moyen d'une solution étendue de carbonate de sodium et l'avoir desséché par du chlorure de calcium, je l'ai abandonné à l'évaporation spontanée. Après une couple de jours, j'ai retrouvé une masse huileuse remplie de cristaux. Ces derniers, séparés par filtration et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool absolu, se laissèrent transformer en une substance incolore, fusible à $88-89^{\circ}$, absolument semblable au bromure déjà signalé. L'analyse y décèle 53,5 0/0 de brome.

L'huile, séparée des cristaux, fut distillée dans le courant de vapeur et fournit encore une fois un distillat huileux et un résidu solide, cristallisant en prismes aplatis fusibles à 90° . L'existence du bromure $C^{10}H^{16}Br^2$ paraît donc bien établie.

Je n'ai pas beaucoup étudié le monobromocamphène huileux. J'ai cependant essayé de le transformer en un hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ en enlevant de l'acide bromhydrique par l'action du phénate de potassium (comme pour la préparation du camphène). Jusqu'ici la tentative n'a point donné le résultat espéré.

N° 70. — Sur la détermination de l'acidité des produits pyroligneux; par M. SCHEURER-KESTNER.

Les chimistes qui s'occupent de la préparation de l'acide pyroligneux et de ses dérivés savent qu'on est loin de retrouver dans l'acide acétique des arts, et encore moins dans l'acide pur et dans les pyrolignites ou acétates qui en dérivent, les quantités d'acide acétique constatées dans l'acide brut, dont on a déterminé le titre par une liqueur alcaline. Les pertes apparentes ne se justifient qu'en partie, par les manipulations et les opérations industrielles. Il reste toujours une différence considérable, inexpliquée.

Sans comprendre dans cette observation la fabrication de l'acide acétique pur, dont il a fallu éliminer les acides gras différents de l'acide acétique, il semble qu'une importante quantité d'acide acétique disparaisse dans les opérations industrielles, sans qu'il soit possible de découvrir l'origine de cette perte.

Je me suis attaché à en déterminer les causes, dont l'une réside dans la titration défectueuse de l'acide pyroligneux brut, et j'indique dans cette Note un procédé rapide et facile pour se mettre à l'abri de cette erreur.

On a l'habitude, pour doser l'acide acétique dans l'acide pyroligneux brut, produit initial de l'acide acétique, des acétates et pyrolignites, de le saturer par une dissolution alcaline en s'aidant d'un indicateur coloré, ou colorable, teinture de tournesol ou phénolphthaleïne; ce dernier est préférable, surtout dans les liqueurs colorées auxquelles on a affaire, et dont la coloration augmente avec les progrès de la saturation.

Cette méthode donne des résultats imparfaits, toujours exagérés. La saturation directe par la soude caustique, par exemple, n'atteint pas que l'acide acétique et ses homologues de la série grasse; elle se porte aussi sur d'autres substances à réactions acides, et qui sont sans utilité ultérieure, dans la préparation de l'acide acétique ou de ses sels.

L'acide pyroligneux brut est d'une composition très complexe; on a déterminé un certain nombre des corps qu'il renferme; on est loin de les avoir déterminés tous. On comprend que dans un milieu aussi compliqué, le dosage de l'acide acétique soit une opération assez délicate. Sans prétendre à la détermination de l'acide acétique seul, à l'exclusion des autres acides gras, le procédé nouveau diminue beaucoup l'incertitude de la titration directe, en ne confondant plus avec l'acide acétique que les acides volatils appartenant à la série grasse.

Les produits liquides, provenant de la distillation des bois durs en vase clos, ne renferment que quatre substances utiles, aujourd'hui, à l'industrie: ce sont, à côté de l'acide acétique, l'alcool méthylique, l'acétone et la créosote.

L'acide acétique monohydraté constitue les neuf dixièmes des acides gras, et leur ensemble ne dépasse pas, en général, le huitième du liquide obtenu, en rapport, du reste, avec le degré de siccité du bois soumis à la distillation.

A côté de l'alcool méthylique, on a constaté dans ces liquides de petites quantités d'alcool éthylique, diverses cétones aromatiques (Vladesco), des aldéhydes, des mono et diphénoles (Béhal).

de l'acétate de méthyle, du créosol, du gaïacol, de l'acide pyrogallique, etc.

La masse liquide, provenant de la distillation du bois, se sépare en trois couches, dont l'une occupe le fond du récipient, une autre la surface du liquide, et la troisième, intermédiaire, renferme l'acide pyroligneux, formant la plus grande quantité du produit obtenu. Au fond, se trouve le goudron avec ses huiles lourdes (poix, créosote), les parties qui surnagent, ou huiles légères, en quantités relativement faibles, renferment des cétones insolubles et des hydrocarbures (benzine, toluène, xylène).

L'acide pyroligneux est constitué principalement par de l'acide acétique, de l'alcool méthylique et de l'acétate de méthyle on y rencontre aussi des phénols insolubles dans l'eau, mais qui y sont maintenus en dissolution par les alcools et les éthers.

C'est la présence des phénols et de l'acétate de méthyle, qui fausse la titration directe de l'acide acétique par les dissolutions alcalines.

L'acétate de méthyle masque une certaine quantité d'acide acétique mis en liberté par les opérations ultérieures de l'industrie ; car l'acétate de méthyle ne se décompose que lentement à froid, sous l'action de la liqueur alcaline, et les phénols agissent sur l'indicateur comme le fait l'acide acétique sur lui-même.

Ces deux causes d'erreurs agissent, il est vrai, en sens contraire ; car si l'acide acétique, correspondant à l'acétate de méthyle, est masqué, les phénols, au contraire, consomment de la liqueur alcaline. Mes expériences m'ont appris que l'acidité des phénols est toujours supérieure à l'acidité de l'acide acétique à provenir de l'acétate de méthyle.

Voilà pourquoi la titration directe donne toujours des résultats exagérés.

On peut se demander si les quantités d'acétate de méthyle qui se rencontrent dans l'acide pyroligneux brut sont suffisantes pour apporter un trouble important dans l'analyse par liqueurs titrées ajoutées directement à l'acide brut.

Une expérience va nous l'apprendre.

J'ai dosé, dans un échantillon moyen, représentant de grandes quantités d'acide pyroligneux brut obtenu industriellement, l'acétate de méthyle, ou plutôt les éthers qu'il renferme, et parmi lesquels l'acétate de méthyle est de beaucoup le plus important, en traitant l'acide brut par la soude, dans un tube scellé. En comparant le résultat obtenu avec celui que donne la simple ébullition, pendant quelques heures, en présence de la soude, j'ai reconnu

qu'il est inutile de recourir au tube scellé et à la pression. L'acétate de méthyle se décompose complètement par l'ébullition prolongée.

50 centimètres cubes de cet acide pyroligneux ont été titrés directement en se servant de soude caustique, et comme indicateur, de la phénolphthaleïne. Au liquide saturé, on a ajouté une nouvelle quantité de soude en proportions suffisantes pour décomposer l'acétate de méthyle ; ce mélange a été soumis à l'ébullition pendant trois heures, dans un ballon, à réfrigérant ascendant. On a titré dans le liquide alcalin, l'excès de soude caustique, en se servant encore de phénolphthaleïne comme indicateur. La différence entre les deux titres trouvés, avant et après l'ébullition avec excès de soude, représente l'acide acétique qui s'est formé aux dépens de l'acétate de méthyle ; je ne parle que de l'acétate de méthyle, parce que les autres éthers sont en quantité négligeable pour le but poursuivi.

L'acide brut a exigé 142 divisions de liqueur sodique ; après la titration on a ajouté au liquide 50 divisions de la même soude et on a procédé à l'ébullition pendant trois heures. Après cette réaction, la quantité de soude exigée pour la saturation a été de 21,2 divisions. L'ébullition avec la soude a donc provoqué une saturation ultérieure de $50 - 21,2 = 28,8$ de soude. Par conséquent, l'acide provenant de l'acétate de méthyle est à l'acide total de l'acide brut comme 28,8 est à 142, ou dans la proportion de 16,8 0/0. En d'autres termes, la quantité d'acide acétique correspondant à l'acétate de méthyle constitue 16,8 0/0 de la totalité de l'acide acétique de l'acide brut. En négligeant de déterminer l'acide de l'acétate de méthyle, on aurait fait, par conséquent, une erreur de 16,8 0/0 pour l'acide brut que j'ai analysé.

Une seconde expérience, faite, comme la première, sur le même acide industriel, a donné un résultat très rapproché de celui-là.

50 centimètres cubes ont exigé à la titration directe, 145 divisions de soude et après adjonction de soude et ébullition, 30 divisions supplémentaires. L'ébullition avec la soude a donc provoqué la saturation de 30 grammes de soude qui correspondent à 17,1 0/0 de l'acidité totale.

On voit que les quantités d'acétate de méthyle qui se trouvent dans l'acide pyroligneux brut sont suffisantes pour fausser la titration directe.

Quant aux phénols, il ne suffit pas, pour s'en débarrasser, de distiller l'acide brut ; la simple distillation laisse dans la cornue une huile brune qui retient de l'acide acétique.

Il s'agissait donc de trouver une méthode permettant d'écarter à la fois les deux causes d'erreur. On y arrive en distillant l'acide

pyroligneux brut sur de l'acide phosphorique, et en titrant le liquide distillé. Voici comment on opère :

On prend 20 grammes d'acide brut destiné à l'analyse ; on les introduit dans une cornue de verre, avec 50 grammes d'acide phosphorique à 15 degrés Baumé ; on procède à une distillation lente, goutte par goutte ; quand la moitié, environ, du liquide a passé à la distillation, on ouvre l'appareil ; on y ajoute 25 centimètres cubes d'eau et on recommence la distillation. On continue ainsi jusqu'à ce qu'une goutte recueillie à la sortie du réfrigérant ne rougisser plus, immédiatement, un papier de tournesol bleui. On réunit les liquides distillés dans lesquels on dose les acides (composés presque exclusivement d'acide acétique) par la soude en s'aidant de la phénolphthaléine (1).

M. Frésenius a recommandé l'emploi de l'acide phosphorique pour l'analyse de l'acétate et du pyrolignite de chaux ; mais son but n'était pas le même ; l'emploi de l'acide phosphorique dans la décomposition de ces sels affranchit l'opérateur du dosage de l'acide chlorhydrique dans l'acide acétique obtenu ; ici, il sert à la décomposition des éthers acides pendant que la distillation sépare de l'acide pyroligneux les phénols qui restent dans la cornue avec l'acide phosphorique.

J'ai dit que le titre obtenu avec l'acide phosphorique est toujours moins élevé que celui obtenu directement ; c'est, en effet, d'une observation constante, depuis cinq ans, que la comparaison a été faite dans notre laboratoire. Voici, comme exemple, trois expériences :

Premier échantillon d'acide pyroligneux brut, obtenu industriellement. Titre direct : 25 divisions de soude caustique ; titre après la distillation de l'acide phosphorique : 23,5, diminution 1,5 ou 6 0/0.

Second échantillon : titre direct : 108 ; après action de l'acide phosphorique : 89 ; différence 19 ou 17,6 0/0.

Troisième échantillon, représentant une moyenne de 473,000 kilogrammes d'acide brut : titre avant : 100 ; après : 89,5 ; différence, 10,5 0/0.

Les deux premières expériences ont porté sur des échantillons prélevés à des moments différents de la distillation du bois ; on voit donc que la diminution du titre est très variable d'une opération à une autre ; mais en opérant sur de grandes quantités on peut

(1) Il y a cinq ans que ce procédé est employé à l'usine de Bellevue.

admettre, comme moyenne, une diminution de 10 0/0 (1). Les variations proviennent, sans aucun doute, de la composition de l'acide brut au point de vue des quantités d'alcool méthylique et d'éthers qu'il renferme et dont dépend la solubilité plus ou moins grande des phénols dans le liquide ; il est très possible que l'acide pyroligneux brut, provenant d'autres usines, donne des différences moindres ou plus élevées. Mais il n'en résulte pas moins des expériences précédentes que la plus grande incertitude règne sur la contenance de l'acide brut en acide acétique, lorsqu'on procède par titrations directes et que l'erreur peut atteindre et probablement dépasser 10 0/0.

Voici une expérience directe sur l'influence des composés phénoliques dans la titration directe.

J'ai introduit dans un flacon bouché de l'acide pyroligneux brut ayant 5°,75 Baumé et renfermant, d'après l'analyse à l'acide phosphorique, 9,71 0/0 d'acide acétique monohydraté. L'acide employé était limpide. Au bout de trente jours, le degré était tombé à 5°,25 et le titre à 8,95 0/0. Au fond du flacon s'était rassemblé une petite couche d'un corps huileux à caractères phénoliques et acide.

J'ai constaté qu'en partant d'un acide pyroligneux dont le titre en acide acétique avait été déterminé en passant par l'acide phosphorique, on retrouve à quelques centièmes près, dans ses dérivés préparés industriellement, l'acide acétique mis en œuvre.

Lorsqu'il s'agit de la préparation de l'acide acétique pur, les pertes en acide pendant la fabrication sont beaucoup plus considérables ; à l'incorrection de l'analyse de l'acide brut, vient s'ajouter naturellement la disparition voulue des acides de la série grasse autres que l'acide acétique (propionique, formique, etc), pendant l'opération du *frittage* de leurs sels de soude ; mais une analyse plus correcte de l'acide pyroligneux brut diminue d'une manière sensible les pertes apparentes qui ont été constatées et qui peuvent avoir été admises comme des pertes réelles.

En terminant, j'appelle l'attention des industriels sur le dosage de l'acide acétique par l'acide phosphorique (procédé de Frésenius pour l'acétate de chaux) dans le pyrolignite de fer et l'acétate d'alumine, en agissant directement sur ces composés comme nous l'avons fait pour l'acide pyroligneux, et en employant les mêmes proportions du réactif et du corps à étudier.

(1) La moyenne d'une année entière a été, à Bellevue, de 10,3 0/0 avec maximum de 20,6 et minimum 5 0/0.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la combustion de l'acétylène (éthine); LE CHATELIER (C. R., t. 121, p. 1144). — L'importance qu'a prise l'acétylène, depuis que sa préparation par le carbure de calcium est devenue en quelque sorte industrielle, rendait intéressantes de nouvelles recherches sur la combustion de ce gaz.

1° Réactions de combustion. — Les mélanges de l'acétylène avec l'air renfermant une proportion de ce gaz inférieure à 7,74 0/0 du volume total brûlent en donnant de l'acide carbonique et de l'eau, et une flamme jaunâtre peu éclairante.

Pour les proportions de ce gaz comprises entre 7,74 et 17,37 0/0, la flamme est bleu pâle, avec une faible auréole jaunâtre; les produits de la combustion sont composés d'acide carbonique, oxyde de carbone, vapeur d'eau et hydrogène.

Les proportions relatives de ces divers gaz sont régies, comme dans tous les cas semblables, par la formule d'équilibre connue

$$\frac{5000}{t + 273} + \text{Log nép. } \frac{cc'}{c''c'''} = \text{const.},$$

obtenue en négligeant dans l'intégration la variation de la chaleur latente avec la température; c , c' , c'' , c''' sont les volumes relatifs de H_2O , CO , CO_2 , H_2 contenus dans le mélange.

La constante aurait pour valeur 5, si on la calcule en partant des données expérimentales que nous possédons sur les gazogènes, dans lesquels il se produit un phénomène d'équilibre semblable.

On en déduit pour la température de 2300°, la relation, dont il sera fait usage plus loin,

$$\frac{cc'}{c''c'''} = 10.$$

Pour les proportions d'acétylène supérieures à 17,37 0/0, il se produit des réactions incomplètes, donnant naissance à la fois à de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du carbone libre et il reste de l'acétylène non brûlé. La précipitation du carbone sous forme de noir de fumée est très nette à partir de la teneur de 20 0/0. La flamme devient alors lumineuse, d'une couleur rouge et de plus en plus fuligineuse, à mesure que la proportion de gaz combustible

augmente. Il reste, après le passage de la flamme, un nuage noir opaque de carbone précipité.

2° *Limites d'inflammabilité.* — Pris en masse indéfinie, les seuls mélanges inflammables, c'est-à-dire dans lesquels l'inflammation mise en un point s'étend à toute la masse, sont ceux pour lesquels la proportion du gaz combustible est renfermée entre les deux limites extrêmes.

	Avec l'oxygène.	Avec l'air.
Limite inférieure d'inflammabilité.....	2,8 %	2,8 %
Limite supérieure d'inflammabilité.....	93	65

Dans les tubes, les limites se resserrent de plus en plus à mesure que le diamètre diminue.

Aucun des mélanges combustibles de l'acétylène avec l'air ne peut laisser propager la flamme dans les tubes de 0^m,5 de diamètre ; dans les tubes de 1 millimètre les mélanges les plus combustibles peuvent seuls le faire.

Le tableau suivant résume les principaux résultats observés :

Diamètre des tubes. mm	Limite	
	inférieure.	supérieure.
0,5.....	Néant.	
0,8.....	7,7 %	10 %
2.....	5	15
4....	4,5	25
6.....	4	40
20.....	3,5	55
30.....	3,1	62
40.....	2,9	64

3° *Vitesse de propagation de la flamme.* — Les expériences ont été faites dans un tube de 40 millimètres de diamètre qui doit donner des vitesses très peu inférieures à celles que l'on observerait dans une masse indéfinie.

Pour le mélange limite à 2,9 0/0, la vitesse est de 0^m,10 par seconde ; elle croît très rapidement jusqu'à la teneur de 8 0/0 où elle atteint environ 5 mètres, continue ensuite à croître lentement jusqu'à 9 ou 10 0/0 avec une valeur maxima de 6 mètres environ, puis se remet à décroître très rapidement jusqu'au voisinage de 22 0/0 où elle n'est plus que de 0^m,40 et, enfin, continue à décroître lentement jusqu'au mélange limité de 64 0/0, dont la vitesse est de 0^m,05 par seconde.

La forme de la courbe des vitesses, à laquelle conduisent ces nombres, est toute différente de celle des gaz combustibles étudiés

précédemment en collaboration avec M. Mallard. On n'observe pas avec le grisou, par exemple, la dernière période à variation très lente des vitesses qui correspond pour l'acétylène au dépôt de carbone.

Le maximum de vitesse est obtenu avec un mélange renfermant un excès de gaz combustible. C'est ce qui se produit d'ailleurs avec d'autres gaz combustibles.

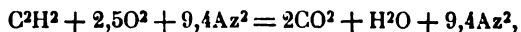
4° *Température d'inflammation.* — La température d'inflammation de l'acétylène est voisine de 480°, alors que celle des autres gaz est, en général, voisine de 600°.

On enflamme très facilement les mélanges explosifs d'acétylène enfermés dans des tubes de verre, en chauffant ceux-ci à une lampe à l'alcool. L'explosion se produit avant que le verre se ramollisse.

5° *Température de combustion.* — On peut la calculer, en partant des données acquises dans les travaux précédents de MM. Mallard et Le Chatelier. On trouve ainsi, abstraction faite de la dissociation :

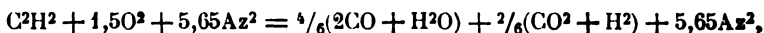
Mélange 7,74 0/0 de C^2H^2 2440°

D'après la réaction admise :



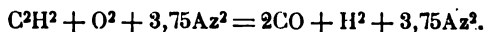
Mélange 12,2 0/0 de C^2H^2 2260°

En calculant la réaction d'après les conditions d'équilibre rappelées plus haut :



Mélange 17,37 0/0 de C^2H^2 2100°

D'après la réaction admise :



L'acétylène en brûlant donne donc, en raison de sa constitution endothermique, une température beaucoup plus élevée que les autres gaz combustibles dont la température de combustion est voisine de 2000°.

Brûlé avec son volume d'oxygène, il donnerait une température de 4000°, supérieure de 1000°, par conséquent, à la flamme du mélange oxyhydrique, avec des produits de combustion entièrement formés d'oxyde de carbone et d'hydrogène, c'est-à-dire de gaz réducteurs. Cette double propriété rendra très précieux, pour les laboratoires, l'emploi de l'acétylène, soit dans le chalumeau à gaz tonnant pour la production des températures élevées, soit dans les brûleurs à air ordinaire pour l'analyse spectrale. P. ADAM.

Sur un mode de décomposition de quelques corps organiques à fonctions amide et imide; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 121, p. 893, et t. 122, p. 34). — Le procédé bien connu de décomposition de l'urée, de l'acide urique et de quelques autres composés pour les hypochlorites et hypobromites alcalins, ne semble pas avoir été étendu aux amides et aux imides simples ou complexes de la série grasse et de la série aromatique.

Le présent travail a pour but de combler cette lacune. On employait le procédé de Lecomte, l'amide étant tantôt dissoute, tantôt soumise directement à l'action du réactif. Ce réactif est obtenu ainsi : 50 gr. de chlorure de chaux sont épuisés par 500 gr. d'eau, on filtre, on ajoute une dissolution de 100 gr. de carbonate de sodium dans 300 gr. d'eau, on filtre encore et on étend à un litre.

Formiamide $\text{CHO} \cdot \text{AzH}^2$. — A la température ordinaire, la formiamide subit, au contact du réactif de Lecomte, un commencement de décomposition ; avec l'aide d'une chaleur modérée, cette décomposition s'accroît, et l'on recueille sur la cuve à eau un gaz présentant les caractères purement négatifs de l'azote.

Acétamide $\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \cdot \text{AzH}^2$. — Avec l'acétamide les résultats sont négatifs à froid ou à une température modérément élevée.

Propionamide $\text{C}^3\text{H}^5\text{O} \cdot \text{AzH}^2$. — La décomposition commence à froid, elle devient très rapide et très notable à chaud.

Butyramide $\text{C}^4\text{H}^7\text{O} \cdot \text{AzH}^2$. — La décomposition, très nette, se fait avec l'aide de la chaleur.

Oxamide $(\text{CO} \cdot \text{AzH}^2)^2$. — Cette diamide commence déjà à se décomposer à froid. Si la réaction est un peu plus lente à se produire, c'est que l'oxamide, même pulvérisée, est très peu soluble et ne peut être attaquée que progressivement par le réactif de Lecomte. Si l'on chauffe, la réaction s'accroît notablement.

Succinamide $\text{C}^2\text{H}^4(\text{CO} \cdot \text{AzH}^2)^2$. — A froid, dégagement assez rapide d'un gaz présentant des caractères négatifs ; l'application de la chaleur accélère beaucoup la réaction.

Succinimide $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ < \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzH}$. — A froid, on observe immédiatement un dégagement de gaz qui devient tumultueux ; la réaction est tellement nette qu'elle peut prêter à une intéressante expérience de cours.

Glycocolle $\text{CH}^2\text{AzH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$. — Ce dérivé est décomposé dans le même sens avec l'aide d'une chaleur modérée.

Acide hippurique ou *benzoylglycocolle* $\begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{AzHC}^7\text{H}^5\text{O} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$. — La décomposition ne s'effectue que si l'on chauffe fortement ; ce qui

tend à prouver que le réactif de Lecomte dédouble d'abord l'acide hippurique en benzoate alcalin et glycocolle, et que ce dernier est ultérieurement attaqué par l'acide hypochloreux.

Alanine $C^3H^4(AzH^3)-COOH$. — L'alanine est décomposée, comme son homogène inférieur, le glycocolle, à une température modérée.

Asparagine $CO(AzH^3)-CH(AzH^3)-CH^2-CO^2H$. — Cet acide, à la fois acide, amine et amide, laisse dégager, à une température peu élevée, un gaz possédant les caractères négatifs de l'azote.

Benzamide $C^7H^5O.AzH^3$. — Avec l'aide d'une assez forte chaleur, cette amide est légèrement décomposée dans le même sens que les amides grasses précédemment étudiées.

Phtalimide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} .AzH$. — Elle est facilement décomposée à chaud ; on n'a pas observé de dégagement gazeux à froid.

Salicylamide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} .AzH^2$. — Elle commence à se décomposer à la température ordinaire.

Benzanilide. — Cette anilide ne subit pas de décomposition, même à chaud ; sa stabilité vis-à-vis d'un réactif alcalin, oxydant et chlorurant, comme le réactif Lecomte, est remarquable.

Hydrobenzamide. — Comme la benzanilide, elle n'est pas décomposée, ni même altérée par le réactif employé à chaud. L'échantillon mis en expérience était très pur.

Chlorhydrate d'aniline. — Ce sel n'est pas décomposé ; mais, comme il fallait s'y attendre, il y a production de matières colorantes.

Ortho-amidophénol. — Ce dérivé n'est pas ou presque pas décomposé par le réactif, même à une assez forte chaleur.

Para-amidophénol. — Il est plus facilement décomposé que son isomère.

Acides amido-benzoïques. — Ces trois isomères de position, attaqués dans les mêmes conditions que les deux dérivés précédents, sont décomposés avec des vitesses et dans des proportions différentes.

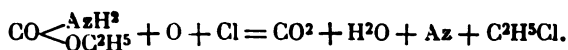
Azobenzène. — Il résiste d'une manière remarquable à l'action du réactif spécial, même aidé d'une température assez élevée pour le maintenir fondu au sein de la masse liquide.

Amido-azobenzène. — Ce dérivé est légèrement décomposé.

Uréthane $CO \begin{smallmatrix} AzH^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$. — Si l'on dissout environ 1 gramme d'uréthane dans 10 centimètres cubes d'eau distillée, et que l'on fasse réagir l'hypochlorite de sodium alcalin, d'après le procédé

Lecomte, les choses se passent très différemment suivant que l'on chauffe plus ou moins fortement.

Si l'application de la chaleur est modérée, il se dégage de l'azote. Si l'on chauffe vivement, dès le début, outre l'azote, il se dégage du chlorure d'éthyle. Dans ce dernier cas, la réaction paraît devoir être représentée par l'équation



L'hypobromite de sodium alcalin agit déjà à froid sur l'uréthane en solution aqueuse concentrée. La décomposition est analogue à celle que produit le réactif de Lecomte. P. ADAM.

Sur les alcaloïdes des fumariacées et des papavéracées; BATTANDIER (*C. R.*, t. 120, p. 1276). — *Fumarine*. — Le *bocconia frutescens* a fourni de la fumarine identique à celle des *fumaria*; un autre alcaloïde se colorant en rose fleur de pêcher par l'acide sulfurique, que l'auteur nomme *bocconine*; des traces d'un troisième ayant des réactions très semblables à celles de la chélidonine et enfin beaucoup de chélérythrine. Tous ces alcaloïdes ont été séparés par l'emploi des dissolvants neutres, des précipitations et cristallisations fractionnées. On peut souvent séparer mécaniquement, dans les cristallisations, les chlorhydrates de fumarine et de bocconine. La fumarine, précipitée depuis quelque temps, devient peu soluble dans l'eau, l'éther, la ligroïne et l'alcool fort, même bouillant; elle est fort soluble dans le chloroforme. Son chlorhydrate est en aiguilles transparentes et lourdes, difficiles à débarrasser des dernières traces de chélérythrine. Purifiée par de nombreuses cristallisations, la fumarine donne, avec l'acide sulfurique concentré et froid, une teinte violet foncé, presque bleue, que l'addition d'une trace de bichromate fait passer au brun noir. Ces teintes semblent modifiées, même dans l'alcaloïde des *fumaria*, par des traces de bocconine ou d'un corps analogue. La fumarine peut induire en erreur dans la recherche toxicologique de la strychnine. Il faut avoir soin de toujours faire réagir l'acide sulfurique seul et de n'ajouter les oxydants qu'après avoir constaté l'absence de coloration.

Bocconine. — Cet alcaloïde est relativement soluble dans l'eau et la plupart des dissolvants neutres. Il cristallise par évaporation spontanée de sa solution aqueuse en belles houppes soyeuses, légères et d'un blanc nacré; mais souvent la solution refuse de cristalliser et l'on n'obtient alors que des croûtes mamelonnées. Son chlorhydrate cristallise aussi en belles houppes soyeuses.

Ses sels sont plus solubles que les sels de fumarine. La coloration fleur de pêcher qu'elle donne avec l'acide sulfurique est très caractéristique. Avec tous les réactifs généraux des alcaloïdes, elle donne des précipités très semblables à ceux de la fumarine. Elle se comporte comme elle avec les chlorures d'or et de platine.

Chélérythrine. — On obtient 5 grammes de chlorhydrate de chélérythrine par kilogramme d'écorce de *bocconia*, en suivant le procédé de Naschold.

C'est à cet alcaloïde que l'écorce et le bois des *bocconia* doivent leur couleur rouge. Aux réactions déjà connues de ce corps, on peut joindre la suivante : bouillie, avec de l'acide azotique concentré, la liqueur, d'abord rouge foncé, se décolore ; si l'on ajoute alors un excès d'ammoniaque, on obtient un liquide couleur groseille.

L'escholtzia californica devient facilement vivace en Algérie. La racine contient alors un latex semblable à celui de la chéli-doïne et comme lui riche en chélérythrine.

Les plantes qui contiennent de la chélérythrine ont naturellement la saveur brûlante de ses sels ; mais cette même saveur brûlante se retrouve dans tous les sucS végétaux qui contiennent de la fumarine. Ces sucS sont colorés en jaune par une substance de nature alcaloïdique qui semble n'être pas sans rapports avec la chélérythrine.

Glaucine. — La glaucine de Probst contenait de petites quantités de fumarine. C'est ce qui lui donnait la propriété de se colorer en violet, à froid, par l'acide sulfurique. Obtenue bien pure par de nombreuses cristallisations de son bromhydrate, elle ne donne plus dans ces conditions qu'une teinte d'un bleu verdâtre à peine sensible. Mais à chaud on obtient toujours le beau dérivé violet foncé décrit par Probst. Le bromhydrate et l'iodhydrate sont les seuls sels de glaucine qui cristallisent bien. Ce dernier est bien moins soluble dans l'eau que le bromhydrate.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité de chimie organique, d'après les théories modernes ;
par **A. BÉHAL** ; préface de **Ch. FRIEDEL**, de l'Institut ; un volume
in-8°, O. Doin, éditeur.

Voilà un bon livre, et qui atteint complètement le but que s'est proposé l'auteur : faire connaître la chimie organique, l'état actuel de ses doctrines, de ses idées générales, étudier les caractères fonctionnels des corps en citant les termes principaux, sans se perdre dans le détail minutieux des préparations et sans s'occuper des applications techniques.

Nous avons certes de bons ouvrages de chimie organique à notre disposition ; les uns, comme le *Dictionnaire de Wurtz*, le *Traité de Beilstein* sont des compagnons indispensables du laboratoire ; d'autres sont destinés à des enseignements spéciaux ; ils donnent les grandes lignes de la chimie organique, avec l'indication de toutes les applications médicales ou industrielles, mais, chose curieuse, en présence du grand nombre de jeunes gens qui étudient la chimie pour la chimie, il n'existe pas d'ouvrage écrit pour eux, fait pour les chimistes désireux de connaître l'état de la science, et les préparer à faire des découvertes personnelles, un livre débarrassé de tous les détails de la technique.

C'est ce livre qu'a voulu écrire M. Béhal. Vous n'y trouverez pas la fabrication du sucre, du papier ou de l'alcool, la teneur en alcool des différents vins, la préparation des savons et des bougies, toutes questions qui sont traitées suffisamment, même dans des livres élémentaires, mais vous y apprendrez à connaître toutes les fonctions organiques, la nature, le rôle et l'influence réciproque des groupements fonctionnels, vous pourrez y parcourir facilement le vaste champ ouvert aux investigations.

L'introduction, qui comprend les généralités, est excellente ; après avoir indiqué les procédés d'analyse et les constantes qui permettent de caractériser une espèce chimique, il fait connaître nettement les méthodes les plus récentes de détermination des poids moléculaires : cryoscopie, tonométrie, pression osmotique, et expose clairement les doctrines de la chimie dans l'espace, la stéréo-chimie, sans se perdre dans des théories qui n'ont pas encore

pris place définitivement dans la science, et en se bornant à ce qu'il y a de définitivement acquis dans la doctrine de la stéréochimie, sur laquelle il revient, dans le cours de son ouvrage, à propos des acides tartriques, des sucres. C'est réellement un livre moderne dans lequel l'auteur s'est servi, avec la nomenclature ancienne, de la nomenclature adoptée au Congrès de Genève.

M. Béhal a classé les corps par fonctions. Cette méthode ne me paraîtrait pas la meilleure, s'il s'agissait d'un livre tout à fait élémentaire, s'adressant à des élèves qui, en raison de la nature de leurs études, *sont obligés* de connaître un peu de chimie organique, et n'y attachent qu'une médiocre attention, mais elle est absolument indiquée quand il s'agit de faire un traité méthodique écrit pour les jeunes gens qui *veulent* savoir cette partie de la science. L'auteur étudie donc les corps d'après leurs groupements fonctionnels, en passant des fonctions simples aux fonctions multiples, aux fonctions mixtes, ne laissant rien d'oublié ou d'inexpliqué, et complétant les généralités du groupe fonctionnel par une étude rapide des principales espèces chimiques qui se rattachent à ces dernières fonctions.

Plusieurs chapitres méritent d'être cités à part, par l'abondance et la précision des renseignements ; tel est le chapitre des sucres, dont l'histoire scientifique a été absolument renouvelée dans ces dernières années.

Du reste, ce livre n'est autre que la reproduction du cours que M. Béhal fait depuis plusieurs années à l'École de pharmacie, et le succès de son enseignement prouve l'excellence de la méthode.

Je puis ajouter que le livre de M. Béhal ne sera pas seulement utile aux débutants, les vieux chimistes y trouveront aussi leur profit. Pour ma part, j'ai déjà eu et j'aurai encore l'occasion de le consulter avec fruit. J'avais donc raison de dire en commençant : « Voilà un bon livre » et qui honore la science française.

ED. GRIMAUX.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MARS 1896.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. CHENAL, 22, rue de la Sorbonne, à Paris ;

M. CHARPY, docteur ès sciences, 16 *bis*, boulevard Morland, à Paris ;

M. LEBEAU, préparateur à l'École de pharmacie, 6, boulevard du Port-Royal, à Paris ;

M. DEFACQZ, préparateur à l'École de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, à Paris ;

M. DUFAY, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 48, rue des Abbesses, à Paris ;

M. BAUGÉ, rue Charlot, 35, à Paris ;

M. BOUDOUARD, 34, rue Monge, à Paris ;

M. HÉLIER, 55, rue Claude-Bernard, à Paris ;

M. le D^r ARNAUD, 4, rue de Sèze, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. GUINCHANT (Joseph), agrégé des sciences physiques, Grande-Rue, Ville-Vieille, à Nancy ;

M. le D^r MARCOURT, médecin de la marine, à Diego-Suarez (Madagascar).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. MOURLOT (A.), licencié ès sciences, 3, rue Herschel, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. FERMAUD (Paul), 17, rue des Bernardins, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

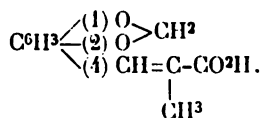
M. José RODRIGUEZ MOURELO, professeur à l'Université de Madrid, calle de Serrano, 96, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. le Dr WALTER WENGE, à Leipzig, Kochstrasse, n° 42 (parterre), présenté par MM. DEWILDE et A. REYCHLER ;

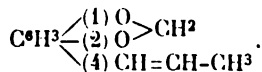
M. GÉRARD, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Toulouse, présenté par MM. MARIE et MOUREU.

M. MOISSAN présente le premier volume du livre de M. Prunier sur les médicaments chimiques ; il ajoute que c'est l'exposé du cours que M. Prunier fait à l'École supérieure de pharmacie de Paris. Conçu sur un plan nouveau, il est destiné à rendre de grands services aux étudiants et aux praticiens.

M. MOUREU a réalisé la synthèse de l'isosafröl en décomposant par la chaleur l'acide méthylène-homo-caféique



On opère de la façon suivante. On chauffe pendant quatre à cinq heures, au réfrigérant à reflux, poids égaux de propionate de soude, d'anhydride propionique et de pipéronal. Il se dégage constamment de l'acide carbonique provenant de la décomposition lente de l'acide non saturé. Après refroidissement, on décante la liqueur limpide, et le produit solide (acide non saturé) est essoré à la trompe. Il se sépare une huile qui, purifiée par entraînement dans un courant de vapeur d'eau, distille à 248,5-250°,5 et présente tous les caractères physiques et chimiques de l'isosafröl. En partant de 50 parties de pipéronal, on obtient ainsi 18 parties d'isosafröl pur et 30 parties d'acide méthylène-homo-caféique. Cette synthèse établit définitivement la constitution de l'isosafröl ; ce composé est la propényle-méthylène-pyrocatéchine



M. TANRET, en réponse à une réclamation de M. Fischer (*Berichte*, 24 février 1896), rappelle à la Société qu'à la séance du 24 mai 1895, comme en témoigne le procès-verbal, il a parlé de ses recherches sur les modifications moléculaires des sucres et notamment de l'isodulcite β cristallisée qu'il a caractérisée comme fondant vers

110°, le point de fusion de l'isodulcite ordinaire n'étant que vers 93°. Le travail invoqué par M. Fischer n'ayant paru que le 27 mai (*Berichte*, t. 38, p. 162), M. Tanret était donc d'autant plus en droit de continuer à s'occuper de l'isodulcite anhydre cristallisée qu'il le faisait à un tout autre point de vue que M. Fischer.

Tout différents aussi sont les procédés employés par l'un et par l'autre pour faire cristalliser l'isodulcite anhydre. Tandis que M. Fischer déshydrate l'isodulcite en la chauffant pendant plusieurs jours dans une capsule au bain-marie et fait cristalliser le produit dans l'acétone, M. Tanret part de cristaux obtenus par une précipitation éthero-alcoolique pour amorcer la cristallisation de l'isodulcite anhydre entre 90 et 100°, ce qui lui permet de préparer 10 grammes d'isodulcite anhydre en une heure.

M. Tanret maintient que l'isodulcite anhydre cristallisée, même celle qui, après avoir été *rapidement* déshydratée à chaud, a été recristallisée dans l'acétone, fond en moins d'une minute vers 110° quand on la chauffe dans les tubes effilés en usage pour prendre les points de fusion ; bien au-dessous, par conséquent, des 122-126° indiqués par M. Fischer. Il a aussi fait cristalliser plusieurs fois de l'isodulcite anhydre dans de l'acétone anhydre sans pouvoir obtenir de cristaux ayant le pouvoir rotatoire $\alpha_D = +31^{\circ},5$ observé par M. Fischer. Selon les conditions, encore indéterminées, dans lesquelles la cristallisation s'est produite, il ne s'est déposé que de l'isodulcite β à peu près pure ou mélangée de sucre γ , comme il s'en forme déjà dans l'alcool éthéré ; elle avait $\alpha_D = +11^{\circ}$ à $\alpha_D = +16^{\circ}$, soit dans le dernier cas la moitié seulement de celui du corps de M. Fischer.

M. REVERDIN communique à la Société quelques recherches qu'il a eu l'occasion de faire sur les dérivés iodés de l'anisol et dans lesquelles il a constaté un cas de migration de l'atome d'iode qui, de la position para, passe à la position ortho sous l'influence de l'acide azotique.

M. MAUMENÉ examine le récent travail de M. Secrétant sur l'action du perchlorure de phosphore sur la pyrocatechine et ses isomères hexafédine (hydroquinone et résorcine).

Il montre par sa Loi de mélange que l'auteur a obtenu non pas un composé unique (un éther phosphorique à 3 molécules), mais un mélange avant l'action de l'eau de

PhCl ³ O ²	9.565
C ¹² H ⁴ O ²	1
C ¹² H ⁵ O ³	17.130

L'action de l'eau sur ce mélange produit de l'acide phosphorique ; l'eau même froide enlève peu à peu de l'acide et réduit le mélange à n'en plus contenir que 3/13^e du poids des deux corps en C¹².

M. VILLIERS rappelle que le procédé qu'il a donné précédemment, en collaboration avec M. Fayolle, pour la recherche des traces d'acide borique, présente une sensibilité supérieure à celle correspondant aux doses minima qui ont été indiquées dans les vins par M. Jay, ce qui conduit à démontrer l'absence d'acide borique normal dans ces derniers, du moins dans les proportions que l'on peut constater dans une expertise, contrairement aux allégations de M. Jay.

Il montre aussi que ce procédé permet de doser d'une manière très précise, par comparaison, à moins de deux dixièmes de milligramme, des quantités d'acide borique qui ne pourraient être évaluées par aucune autre méthode.

M. LESPIEAU, en oxydant à froid le précipité cuivreux provenant de l'action de l'éther méthylpropargylique sur le sous-chlorure de cuivre aminoniacal, a obtenu l'éther diméthylque de l'hexanediine-diol $\text{CH}^*\text{OH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^*\text{OH}$.

C'est un liquide incolore qui, à la lumière, devient jaune rougeâtre en se résinifiant. Il cristallise dans un mélange de glace et de sel et fond à -9° . Il distille à $104,5-105^\circ,5$ sous une pression de 12 millimètres ; il distille également dans un courant de vapeur d'eau. Chauffé à la pression atmosphérique, il fuse, devient incandescent et laisse un volumineux résidu de charbon. Il fixe à -15° 4 atomes de carbone.

M. G. BERTRAND confirme d'une manière générale les expériences que MM. Em. Fischer et Bromberg viennent de publier dans les *Berichte* du 23 mars sur la transformation de l'acide xylonique en acide lixonique ; il fait néanmoins quelques observations relatives à ce sujet.

De plus, en réduisant la lactone lixonique par l'amalgame de sodium, il a obtenu non seulement le lixose, mais aussi la lixite. Celle-ci, placée dans les conditions où la xylite donne si facilement un acétal, ne s'est pas combinée avec l'aldéhyde benzoïque. En cela, elle rappelle l'arabonite.

Enfin, M. Bertrand indique le moyen d'utiliser les mélasses provenant de la préparation du sucre de bois, en vue d'obtenir économiquement l'acide xylonique.

M. SCHEURER-KESTNER démontre que l'analyse de l'acide pyroli-

gneux par liqueur titrée donne des résultats très inexacts. L'acétate de méthyle et autres éthers composés, ainsi que des phénols dissous dans l'acide pyroligneux, à la faveur des éthers et alcools, faussent l'analyse. Les éthers masquent une certaine quantité d'acide acétique, tandis que les phénols consomment de la liqueur alcaline. En distillant l'acide pyroligneux sur de l'acide phosphorique étendu, ces deux causes d'erreur disparaissent, et l'on peut alors titrer l'acide distillé comme d'ordinaire.

M. Scheurer-Kestner a dosé l'acétate de méthyle dans l'acide pyroligneux, — il a trouvé que certains acides industriels en renferment une quantité dont l'acétyle dépasse de 16 0/0 celui de l'acide acétique total.

Les titres de l'acide pyroligneux, passé sur l'acide phosphorique, sont toujours *inférieurs* à ceux de l'acide titré directement, par suite de l'élimination des phénols. Cette observation donne l'explication d'une grande partie des pertes apparentes qui ont été si souvent constatées dans la transformation de l'acide pyroligneux en acide acétique ou en acétates.

M. SCHEURER-KESTNER présente une note de M. Stahl sur l'attaque des cuvettes en fonte dans la fabrication du sulfate de soude.

Dans une statistique, faite par M. Stahl, directeur de l'usine Kuhlmann, à Loos-les-Lille, portant sur la fabrication de 65,000 tonnes de sulfate de soude, par décomposition du sel gemme par l'acide sulfurique à 60° B. dans des fours à moufle ordinaires, il résulte que la proportion de fer enlevé à la cuvette en fonte qui précède le moufle, est sensiblement constante, et égale à 438 grammes en moyenne par tonne de sulfate finalement obtenu.

Le chiffre peut fournir une indication utile dans le choix du matériel destiné à la fabrication du sulfate, en vue de certains emplois spéciaux.

M. Stahl m'ayant envoyé la note précédente, pour la Société chimique, j'en profite pour ajouter à ses expériences celles que nous avons faites à Thann.

Depuis un grand nombre d'années, nous avons noté les pertes de métal subies par les cuvettes de fonte des fours à moufle servant à la décomposition du sel pour le transformer en sulfate. L'usure ou la dissolution du fer varient dans de certaines proportions, suivant la nature du métal; nous avons observé des différences du simple au double, dans des fours pareils sous tous les rapports et dans les cuvettes de fonte d'un seul et même fournisseur; mais la moyenne de l'usure observée à l'usine de Thann de-

puis dix ans, et sur une production globale de 23,000 tonnes de sulfate, ne s'éloigne pas beaucoup de celle qui l'a été par M. Stahl à l'usine de Loos. A Thann, elle a été, dans cet espace de temps, de 460 grammes par tonne de sulfate, contre 438 grammes constatés à l'usine de Loos. Le maximum, à Thann, s'est élevé jusqu'à 967 grammes et le minimum est descendu à 297.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 1^{er} AVRIL 1896.

Présidence de M. LINDET, secrétaire.

Sont nommés membres résidents :

M. MOURLOT (A.), licencié ès sciences, 3, rue Herschel, à Paris;
M. FERMAUD (Paul), 17, rue des Bernardins, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. JOSÉ RODRIGUEZ MOURELO, professeur à l'Université, calle de Serrano, 96, à Madrid;

M. le Dr WALTER WENGE, Kochstrasse, n° 42 (parterre), à Leipzig;

M. GÉRARD, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Toulouse.

La Société chimique a reçu l'invitation d'assister au Congrès d'hydrologie, de climatologie et de géologie qui se tiendra à Clermont-Ferrand, du 28 septembre au 4 octobre prochain. Le Congrès se terminera par une visite aux principales stations thermales du Centre.

M. BÉHAL présente une note de M. Atanasio Quiroga sur l'arginine alcaloïde retirée d'un arbre de la famille des laurinéas, et dont l'habitat est l'Amérique du Sud. Les indigènes le désignent sous le nom de *vivaro-mi*. Il décrit quelques propriétés chimiques et thérapeutiques de cet alcaloïde qui se place, à ce dernier point de vue, à côté de la quinine.

M. BÉHAL présente deux notes, de MM. Patein et Dufau, sur les combinaisons de l'antipyrine avec les phénols.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

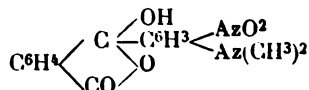
SÉANCE DU 15 AVRIL 1896.

Présidence de M. A. HALLER.

MM. HALLER et GUYOT ont poursuivi l'étude des dérivés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque. Ce composé, nitré à froid en solution acétique avec la quantité calculée d'acide azotique fumant, donne un acide mononitré qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, à saveur sucrée, renfermant une molécule d'eau de cristallisation et fondant à 105°.

Chauffé à l'étuve vers 120°, l'acide fond, perd son eau de cristallisation, puis recristallise anhydre et ne fond plus qu'à 167°.

La position du groupe nitré dans la molécule n'étant pas encore établie avec certitude, la formule de constitution suivante :

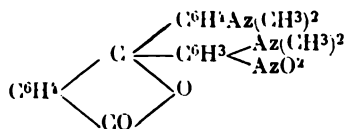


qu'ils donnent à cet acide doit être considérée comme provisoire.

Les sels cristallisent généralement très bien.

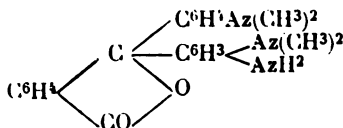
Son éther méthylique s'obtient par éthérification directe et se présente en gros prismes jaunes fondant à 136°.

L'acide anhydre, traité par une molécule de diméthylaniline et un agent de condensation, donne la nitrodiméthylaniline phthaléine



prismes jaune-orangé, fondant à 170°, très solubles dans le chloroforme et le benzène, beaucoup moins dans l'alcool et l'éther.

Une solution chlorhydrique de cette phthaléine, traitée par le protochlorure d'étain, laisse déposer des aiguilles blanches d'un chlorostannate d'où l'on isole l'amidodiméthylaniline phthaléine



en petits cristaux incolores, fondant à 179° et brunissant légèrement à l'air. Cette base donne avec les oxydants une coloration rouge violacée.

Son dérivé acétylé s'obtient par l'action de l'anhydride acétique et se dépose, par addition d'alcool, en aiguilles blanches inaltérables et ne donnant rien par oxydation.

M. PETIT a constaté, en faisant fermenter une levure haute et une basse dans un liquide nutritif composé avec du glucose, de l'asparagine et du phosphate d'ammoniaque en quantités connues, que la levure haute consomme proportionnellement plus d'azote amidé que d'azote ammoniacal. Sur 100 d'azote absorbé par la levure, on trouve 35 d'azote amidé pour la levure haute et seulement 14 pour la basse. Ce caractère permet donc d'établir une différence au point de vue assimilation entre les deux espèces de levures.

M. FÉRÉE attribue à l'amalgame de cobalt comprimé dans une peau de chamois et au même amalgame soumis à une pression de 100 kilogrammes et ensuite à une pression de 200 kilogrammes par centimètre carré, les formules suivantes : CoHg^3 , Co^3Hg^3 et Co^3Hg^2 .

L'analyse de l'amalgame de nickel, dans les mêmes conditions que pour l'amalgame de cobalt, conduit aux formules NiHg^9 et NiHg^5 ; mais, chose curieuse, l'amalgame NiHg^5 , c'est-à-dire l'amalgame obtenu sous une pression de 100 kilogrammes par centimètre carré ne perd pas sensiblement plus de mercure lorsqu'on le soumet à une pression de 200 kilogrammes par centimètre carré.

Les amalgames de Ni et de Co, distillés dans le vide entre 220 et 230°, ne donnent pas du Ni et du Co pyrophoriques; mais le métal s'échauffe considérablement et ne peut être tenu dans la main sans causer des brûlures.

M. GUINCHANT expose le résultat de recherches sur l'état des sels basiques dans les solutions acides. L'addition de sous-sulfate de mercure $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ à des solutions d'acide sulfurique de concentrations diverses, inférieures à 3/4 de molécule par litre, en a toujours diminué l'abaissement du point de congélation aussi bien que la conductibilité. Ces faits sont incompatibles avec l'hypothèse d'une simple dissolution du sel basique. Les discussions des mesures cryoscopiques effectuées avec le sulfate neutre, le sous-sulfate et l'oxyde de mercure en solution dans des liqueurs sulfuriques, permettent de conclure que le mercure existe dans tous les cas à l'état de sulfate neutre. Il en résulte que la décomposition par l'eau du

sulfate HgSO_4 n'est en rien limitée par une concentration déterminée de l'acide sulfurique, mais est vraisemblablement régie par la loi qu'a indiquée M. Le Châtelier.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 71. — Thermochimie. Étude thermique de quelques oxybromures; par M. TASSILLY.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution dans l'hydracide correspondant d'un certain nombre de combinaisons halogénées basiques des métaux alcalino-terreux et j'en ai déduit la chaleur de formation.

La présente note comprend les oxybromures et un oxychlorure; les oxyiodures feront l'objet d'une prochaine communication.

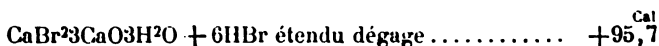
I. *Oxybromure de calcium* $\text{CaBr}^2\text{3CaO3H}^2\text{O}$, obtenu en chauffant à 120° , dans un courant d'air sec, l'oxybromure $\text{CaBr}^2\text{3CaO16H}^2\text{O}$ précédemment décrit (1).

Ce corps a donné à l'analyse :

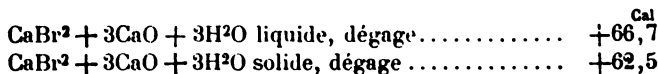
	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	37.51	37.93

J'ai déterminé sa chaleur de dissolution dans l'acide bromhydrique étendu (1 éq. = 10 lit.).

On a vers 15° :



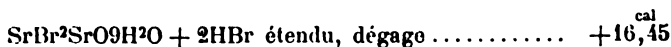
d'où l'on déduit :



II. *Oxybromure de strontium* $\text{SrBr}^2\text{SrO9H}^2\text{O}$. — J'ai indiqué précédemment le mode de formation de ce corps (2).

J'ai déterminé comme ci-dessus sa chaleur de dissolution.

On a vers 20° :



(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 41, p. 931.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 43, p. 725.

d'où l'on déduit :

$\text{SrBr}^2 + \text{SrO} + 9\text{H}^2\text{O}$ liquide, dégage	+54, ^{Cal} 35
$\text{SrBr}^2 + \text{SrO} + 9\text{H}^2\text{O}$ solide, dégage	+41,75

III. *Oxybromure de strontium* $\text{SrBr}^2\text{SrO}3\text{H}^2\text{O}$, obtenu par dessiccation du précédent à 120° dans un courant d'air sec.

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	39.8	39.5
Strontium.....	43.5	43.2

On a vers 13° :

$\text{SrBr}^2\text{SrO}3\text{H}^2\text{O} + 2\text{HBr}$ étendu, dégage.....	+38, ^{Cal} 30
--	------------------------

d'où l'on déduit :

$\text{SrBr}^2 + \text{SrO} + 3\text{H}^2\text{O}$ liquide, dégage	+32, ^{Cal} 5
$\text{SrBr}^2 + \text{SrO} + 3\text{H}^2\text{O}$ solide, dégage	+28,3

IV. *Oxychlorure de baryum* $\text{BaCl}^2\text{BaO}5\text{H}^2\text{O}$, obtenu par M. André (1).

On a vers 20° :

$\text{BaCl}^2\text{BaO}5\text{H}^2\text{O} + 2\text{HCl}$ étendu, dégage.....	+18, ^{cal} 5
--	-----------------------

d'où l'on déduit :

$\text{BaCl}^2 + \text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O}$ liquide, dégage	+39, ^{cal} 2
$\text{BaCl}^2 + \text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O}$ solide, dégage	+32,2

V. *Oxybromure de baryum* $\text{BaBr}^2\text{BaO}5\text{H}^2\text{O}$, précédemment décrit (2).

On a vers 20° :

$\text{BaBr}^2\text{BaO}5\text{H}^2\text{O} + 2\text{HBr}$ étendu, dégage	+19, ^{cal} 5
---	-----------------------

d'où l'on déduit :

$\text{BaBr}^2 + \text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O}$ liquide, dégage	+41, ^{cal} 2
$\text{BaBr}^2 + \text{BaO} + 5\text{H}^2\text{O}$ solide, dégage.....	+34,2

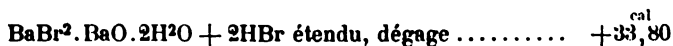
VI. *Oxybromure de baryum* $\text{BaBr}^2\text{BaO}2\text{H}^2\text{O}$, obtenu par action de l'air sec à 120° sur le précédent :

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	33.6	32.9
Baryum.....	56.62	56.37

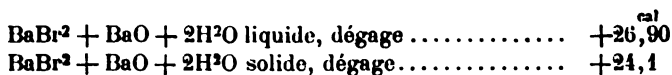
(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 3, p. 74.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 43, p. 727.

On a vers 13° :



d'où l'on déduit :



**N° 72. — Lois de décomposition des sels par l'eau; par
M. GUINCHANT.**

Lorsqu'on dissout dans l'eau un certain nombre de sels généralement formés d'un acide fort et d'une base faible, ils se décomposent en acide libre, en sel basique qui se précipite, et il reste dans la solution un sel métallique x , dont l'analyse chimique ne peut évidemment indiquer la composition au sein de la solution.

Les dosages d'acide et de métal — compté en base par exemple — pourront cependant servir à dresser des tableaux ou des graphiques donnant la composition centésimale de toute solution capable de rester en équilibre avec un précipité donné. M. Hoitsema (1) vient d'étudier ainsi la décomposition du sulfate de mercure par l'eau. Au point de vue expérimental, le problème de l'équilibre sera numériquement résolu, mais il subsiste entièrement au point de vue théorique et philosophique, car il est inadmissible que l'équilibre dépende d'un corps, l'oxyde de mercure, qui n'existe pas dans la solution et soit, au contraire, indépendant du sel x qui y existe réellement. M. Hoitsema accorde, il est vrai, avec l'école allemande, une existence réelle aux ions et les considère comme déterminant l'équilibre, mais cette interprétation ne peut conduire qu'à une explication qualitative de la marche générale du phénomène, car le mercure à l'état d'ion ou d'oxyde ne peut être qu'une très petite fraction du mercure total dosé.

Pour déterminer les lois qui régissent la décomposition des sels par l'eau, il est indispensable de connaître les éléments mêmes dont dépendent ces lois, la nature des corps entre lesquels se produit un équilibre. L'analyse ne donnant que l'acide total, suivant que l'on considérera le sel dissous x comme un sel basique, comme un sel neutre ou comme un sel acide, on sera amené à considérer comme libres des quantités fort différentes d'acide.

Deux théories ont actuellement cours et conduisent à des lois

(1) HOITSEMA, *Zeit. phys. Ch.*, 1895, t. 17, p. 651.

tout à fait différentes. L'une, que l'on retrouve dans tous les ouvrages classiques, a été donnée par M. Ditte à la suite des découvertes de Debray sur la dissociation ; l'autre, plus récente, est due à M. Le Chatelier.

La théorie de M. Ditte est basée sur deux hypothèses :

1° Le sel dissous x est le même que le sel précipité, c'est-à-dire un sel basique, tant que la liqueur est capable de décomposer le sel neutre ;

2° Le sel neutre se dissout purement et simplement quand il n'est plus visiblement décomposé.

M. Ditte, interprétant avec ces hypothèses une longue série de recherches conduites avec un soin et une méthode remarquables, énonça les deux lois suivantes :

1° L'acide seul intervient dans l'équilibre ;

2° Le sel neutre cesse d'être décomposé pour une certaine concentration volumétrique de la solution acide saturée de sel basique. Toute solution saturée de sel basique décompose le sel neutre si elle est moins riche en acide, le dissout sans altération si elle est plus acide.

M. Le Chatelier fit, au contraire, l'hypothèse que le sel dissous x est, dans tous les cas, le sel neutre. Les expériences de M. Ditte, ainsi interprétées, conduisent à cette loi que le poids d'acide par litre, nécessaire pour empêcher la décomposition d'un sel neutre, croît d'abord avec la quantité de sel dissous, puis tend vers une limite fixe.

L'acide n'intervient plus seul dans l'équilibre et il n'y a plus de concentration critique.

Plus tard, M. Le Chatelier fit de nouvelles expériences en rapportant les concentrations au poids d'eau et montra qu'en admettant son hypothèse, le poids de sel dissous et le poids d'acide libre sont liés par une formule exponentielle ; il serait intéressant de vérifier si la formule s'applique aux expériences plus étendues de M. Hoitsema.

Ces deux hypothèses semblent *a priori* également légitimes et aucun fait bien établi ne permettait de considérer l'une ou l'autre comme plus vraisemblable.

L'emploi des méthodes physico-chimiques pouvait seul fournir quelque indication sur la constitution réelle du sel x qui existe à l'état dissous. La thermochimie ne se prête pas à ce genre de recherches, car la complexité des phénomènes dont dépend le signe thermique d'une réaction ne permet pas de conclure à une combinaison dans le cas d'un dégagement de chaleur, pas plus qu'à une

dissolution simple dans le cas d'une absorption de chaleur. M. R. Varet (1), à la suite de recherches thermochimiques sur le sulfate de mercure, semble explicitement se ranger à la théorie de M. Ditte, bien qu'en fait il ne fasse pas entrer le sous-sulfate dissous dans les cycles thermiques. Une conclusion, cependant, résulte des expériences de M. Varet, c'est qu'en dissolvant, dans des solutions sulfuriques diluées, des poids de sous-sulfate ou de sulfate neutre de mercure contenant le même poids de métal, de façon que les deux solutions aient finalement la même composition centésimale, les deux cycles comptés à partir du même état initial ($\text{HgO} + n\text{SO}^4\text{H}^2$) donnent le même dégagement de chaleur. On peut en conclure que l'état final est le même dans les deux cas. Or, la théorie de M. Ditte fait prévoir deux états finaux distincts dans toute solution renfermant plus de 71 grammes de SO^3 total par litre suivant que l'on y dissout du sulfate basique ou du sulfate neutre; il y aurait lieu d'étendre à ces solutions les mesures thermochimiques.

Une autre considération en faveur de l'hypothèse de M. Le Chatelier est fournie par les déterminations cryoscopiques de M. Raoult (2) sur les abaissements moléculaires de l'azotate mercurique en solution azotique. Si le mercure existait à l'état de sous-nitrate dans les solutions nitriques inférieures à une concentration critique, et à l'état de sel neutre dans les solutions plus acides, les abaissements obtenus en dissolvant de l'oxyde de mercure dans des liqueurs azotiques de concentrations diverses ne pourraient obéir à aucune loi simple. M. Raoult a trouvé, au contraire, des nombres parfaitement concordants avec l'hypothèse que le mercure était toujours à l'état d'azotate neutre.

Je me suis proposé d'apporter, par des déterminations purement qualitatives, quelque preuve expérimentale à l'une des deux hypothèses. Les méthodes physico-chimiques qui pouvaient se prêter à ces recherches étaient celles où l'on a nettement établi une loi des mélanges; la cryoscopie ou la tonométrie, la conductibilité, la densimétrie.

Grâce à la bienveillance de M. Raoult, j'ai pu faire quelques expériences cryoscopiques au laboratoire de cet éminent maître, et guidé par ses savants conseils. La question à trancher pour décider entre les deux théories est, comme on l'a vu, celle-ci: Un sel basique se dissout-il dans une solution acide de concentration quel-

(1) R. VARET, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 11, p. 1166, 1894 et t. 13, p. 38, 1895.

(2) RAOULT, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 2, 1884.

conque en restant à l'état de sel basique ou en passant à l'état de sel neutre?

Dans le cas du sulfate de mercure, que j'ai seul étudié jusqu'ici, toute solution d'acide sulfurique contenant par litre moins de 67 grammes d'acide anhydre $= 82,1 \text{ SO}^4\text{H}^2$ doit, d'après M. Ditte, dissoudre le sous-sulfate sans altération et doit décomposer le sulfate neutre en acide sulfurique et sous-sulfate. D'après M. Le Chatelier, au contraire, le mercure doit toujours se trouver à l'état de sulfate neutre dans les solutions. Or, ces deux hypothèses conduisent à des abaissements du point de congélation absolument différents.

Si le sous-sulfate se dissout à l'état de sous-sulfate, il doit augmenter l'abaissement du point de congélation de la solution acide. Il serait contraire à tout fait expérimental jusqu'ici connu, à toute notion théorique, que le point de congélation d'une solution renfermant un mélange de deux corps qui ne réagissent pas l'un sur l'autre fût moins bas que le point de congélation de la même dissolution ne renfermant qu'un seul des deux corps.

Si au contraire le sous-sulfate se dissout en passant à l'état de sulfate neutre, il prend pour cela de l'acide sulfurique à la solution, et comme l'acide sulfurique produit toujours un abaissement du point de congélation bien plus grand quand il est libre que lorsqu'il est uni à un métal plurivalent tel que Hg, la diminution de la richesse en acide sulfurique fera remonter le point de congélation, bien plus que ne l'abaissera la formation de sel neutre. Cette explication se démontre rigoureusement par des calculs que je crois inutile de transcrire ici.

Le sous-sulfate de mercure employé a été obtenu en précipitant par l'eau une solution saturée de sulfate neutre pur.

2 dosages d'acide sulfurique à l'état de BaSO_4 ont donné

	Trouvé.		Calculé pour $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$.
	I.	II.	
SO^3 0/0.....	11.18	11.25	10.95

Ce sel ne contenait donc pas d'oxyde.

Comme je n'avais en vue que des expériences qualitatives, et pour me placer dans les mêmes conditions que M. Ditte, je me suis servi des solutions sulfuriques dosées en volumes; j'indiquerai ces concentrations à titre de simple renseignement.

SO ⁴ H ² par litre.	Sous-sulfate dans 100 cent. cubes.	ABAISSEMENTS DE CONGÉLATION	
		de l'acide seul.	après addition du sous-sulfate.
35.85	0.760	1.070	1.040
43.43	0.999	1,835	1,805
"	1.216	"	1,800
65.13	1.824	2,835	2,770
67.11	2.647	2,935	2,835
78.24	2.625	3,430	3,385
79.97	2.969	3,510	3,435

On voit que dans tous les cas l'addition de sous-sulfate *diminue* l'abaissement de la solution acide de quantités atteignant 0°1. Il est donc impossible d'admettre une simple dissolution.

L'étude cryoscopique des dissolutions de sulfate neutre de mercure dans l'acide sulfurique dilué conduit aux mêmes résultats. En effet, si le sulfate neutre se décompose en acide SO⁴H² et en sous-sulfate 2HgO.SO⁴Hg, chacun de ces corps augmente l'abaissement de congélation et l'on peut calculer *a priori* une limite inférieure de l'abaissement en ne tenant compte que de l'acide sulfurique ajouté. L'expérience fournit encore des abaisssements beaucoup plus petits que les limites inférieures ainsi calculées.

	SO ⁴ H ² .		HgSO ⁴ ajouté.		
	P.	C.	P.	C. total	
				trouvé.	min. calc.
a.....	2,331	0.965	gr 0,6620	1.005	1.025
b.....	4,4237	1,835	1,358	1,920	1,959
c.....	7,248	3,965	2,035	3,205	3,270
d.....	8,3796	3,585	3,053	3,790	3,873

il est donc impossible d'admettre une décomposition totale du sulfate de mercure en acide sulfurique et sous-sulfate.

La question n'est cependant pas complètement résolue et l'on peut se demander s'il n'existe pas dans les solutions, à côté du sulfate neutre, un sel acide, un sel basique ou même de l'oxyde provenant d'une hydrolyse partielle. Comme le poids moléculaire des sels de mercure est très élevé, les abaisssements sont très faibles et les mesures cryoscopiques qui pourraient résoudre cette

question, devraient être exécutées avec une extrême précision. Je crois cependant pouvoir conclure des mesures précédentes que la proportion de ces corps est sinon nulle, au moins très faible par rapport à celle du sulfate neutre. En effet, tandis que le coefficient d'abaissement à l'origine est théoriquement 0,057 pour HgSO_4 , les mesures précédentes donnent, en appliquant la loi des mélanges de M. Raoult et aux différentes températures de congélation

<i>a</i>	$\frac{C}{P} = 0.060$
<i>b</i>	0.062
<i>c</i>	0.066
<i>d</i>	0.067

On peut également calculer des valeurs approchées de ces coefficients au moyen de la 1^{re} série d'expériences faites avec le sous-sulfate; il suffit de rapporter les concentrations à 100 grammes d'eau au moyen des tables de densité des solutions sulfuriques; on trouve des $\frac{C}{P}$ concordant avec les précédents à moins de 0,003 près.

Enfin, 2 déterminations faites avec l'oxyde de mercure ont encore donné des nombres concordants.

Les mêmes raisonnements peuvent être appliqués aux mesures de conductibilité. Je me suis assuré que la conductibilité de 2 solutions d'acide sulfurique extrêmement diluées diminue quand on les sature de sous-sulfate de mercure

$$\begin{aligned} v = 400, & \quad \frac{r'}{r} = \frac{71}{65}; \\ v = 800, & \quad \frac{r'}{r} = \frac{130}{120}. \end{aligned}$$

Au contraire, l'addition de différents sels neutres diminue toujours la résistance.

Je conclus des expériences que je viens de citer, que les sels basiques n'existent pas ou presque pas en solution acide, et comme conséquence que la décomposition des sels par l'eau ne présente aucune analogie avec la dissociation du carbonate de chaux par la chaleur. La formule exponentielle de M. Le Chatelier semble dès lors représenter avec le plus de vraisemblance les lois de la décomposition, en rapportant les concentrations au poids d'eau (1).

(1) Travail fait en partie au laboratoire de M. Raoult, en partie à l'Institut chimique de Nancy.

N° 73. — Analcime. Sa constitution ;
par M. Charles LEPIERRE.

L'analime est, on le sait, un silicate hydraté de formule $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un certain nombre de travaux ont été publiés sur cette espèce minérale. J'ai eu, il y a quelques années, l'occasion d'analyser, pour M. Alfred Bensaude, le distingué cristallographe portugais, un échantillon de cette substance qui s'éloignait fort par ses caractères optiques, ainsi que par sa forme, de l'analime ordinaire. Elle se rapprocherait d'une variété décrite par un savant suédois, M. Brögger. L'étude cristallographique fera l'objet d'un mémoire spécial et je n'aurais pas publié l'analyse et les considérations qui suivent, si M. Clarke (1), dans une étude générale, très intéressante, sur la constitution des silicates, n'avait attribué à l'analime, une constitution différente de celle à laquelle je suis arrivé.

1° *Analyse chimique.* — J'ai eu recours aux méthodes connues d'analyses des silicates, sur lesquelles je n'insisterai pas. Je dois seulement dire que l'échantillon était complètement exempt de calcite ; j'ai vérifié la pureté de la silice et de la chaux obtenue au point de vue de la présence du titane. Le chlorure de sodium était également exempt de potassium. Le seul métal trouvé en dehors des éléments de l'analime est le calcium. On voit par les résultats obtenus que l'échantillon correspond bien à l'analime dont une petite quantité de sodium est remplacée par un peu de calcium, celui-ci contribuant probablement, malgré sa faible proportion, à la modification cristallographique observée par M. Bensaude :

	Analyse.	Calculé pour l'analime pure.
Eau	8.36	8.18
Silice	54.29	54.54
Alumine	23.30	23.18
Oxyde de sodium	13.84	14.10
Chaux	0.31	"
	100.10	100.00

Ces résultats ont été contrôlés par des recherches spectroscopiques.

2° *Détermination de l'eau et température à laquelle elle se dégage.* — En général, dans les analyses des minéraux, on se con-

(1) The constitution of the Silicates (*Bulletin of the United States Geological Survey*, n° 125, Washington, 1895.

tente de déterminer l'eau soit par différence, soit par perte au rouge vif. Il est au contraire du plus haut intérêt, au point de vue de la constitution, de fixer le plus exactement possible la température de déshydratation des espèces étudiées. C'est ce que j'ai fait pour l'analcime.

A. — Pour établir les limites de température entre lesquelles l'analcime perd son eau, j'ai placé le produit parfaitement porphyrisé sous une cloche à acide sulfurique pendant une dizaine de jours; il n'y a pas eu de diminution de poids appréciable (pas même un dixième de milligramme sur plus d'un gramme).

B. — La substance placée à 100° dans une étuve n'a pour ainsi dire pas perdu de poids après plusieurs heures; c'est ainsi que 1^{er}, 172 n'ont perdu que 0^{re}, 0015 soit 0,1 0/0 attribuable à l'humidité atmosphérique.

C. — La matière préalablement desséchée à 100° et chauffée dans une étuve à 200° a perdu 2,39 0/0 de son poids, dans une première expérience et 3,90 0/0 après un plus grand nombre d'heures et *jusqu'à poids constant*.

D. — La substance séchée à 110° ou imparfaitement déshydratée à 200°, soumise à la température de 300°, a perdu 3,92 0/0 de son poids dans le premier cas et 1,46 0/0 dans le second, ce qui fait 2,39 + 1,46 soit 3,85 0/0.

La température de 300°, maintenue jusqu'à ce que le poids soit constant, était obtenue par chauffage de la substance contenue dans une nacelle et placée dans un tube, au sein d'une atmosphère de vapeurs de carbures lourds de pétrole, rectifiés spécialement dans ce but; un thermomètre à l'intérieur du tube indiquait la température. Par ce dispositif, il n'y a aucune surchauffe et la température est très facile à régler. Un ballon à deux tubulures à 90° donne d'excellents résultats.

E. — Température de 440° — même dispositif que pour 300°, mais en opérant dans une marinite de fer et dans la vapeur de soufre (appareil de Sainte-Claire Deville). — A cette température, l'analcime déshydratée à 300° a encore perdu 1,25 et 1,51 0/0 de son poids. Le produit chauffé au rouge vif n'a plus changé de poids.

L'examen de ces chiffres montre très clairement que l'analcime perd son eau en deux phases distinctes : à 200° et à 440°.

A 200° la perte observée a été de 3,90 0/0.

A 300° la perte observée a été de 3,92 et 3,85 0/0. A cette température, la déshydratation ne dépasse donc pas 4 0/0.

Il faut atteindre 440° pour qu'une perte en eau presque égale à la première s'effectue : l'analcime devient alors anhydre.

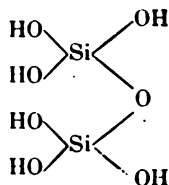
En résumé, la première molécule d'eau de l'analcime s'élimine à 200° et la seconde et dernière à 440°, comme il résulte du tableau suivant :

	Analyse p. 100.			Calculé d'après la formule
1 ^{re} molécule d'eau	3.90	3.92	3.85	4.09
2 ^e molécule d'eau	4.25	4.51		4.09
Eau totale 0/0	8.36	8.15		8.18

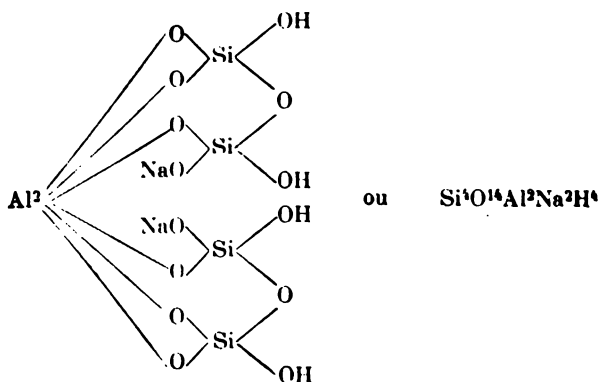
3°. *Constitution.* — Cherchons à établir la constitution possible de l'analcime pure en nous basant sur la perte d'eau qui indique une certaine affinité entre les différents atomes formant la molécule. La formule de ce minéral est :



On peut prendre comme base de la formule les hydrates siliciques à l'instar des hydrates de carbone. L'hydrate normal ayant pour formule $\text{Si}(\text{OH})_4$; deux molécules de celui-ci perdant une molécule d'eau donneront un anhydride $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ ou $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la constitution sera :

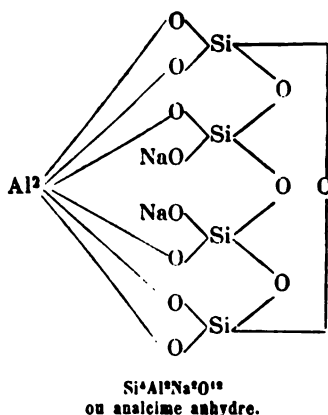
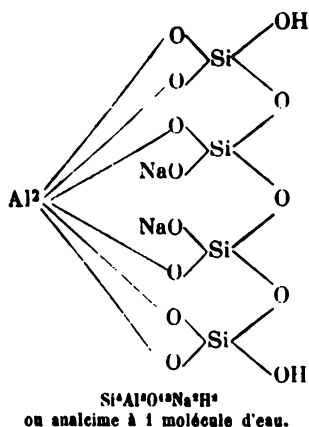


Deux molécules semblables de cet anhydride étant saturées par les atomicités respectives de l'aluminium et du sodium, l'analcime qui en résultera aura pour constitution :

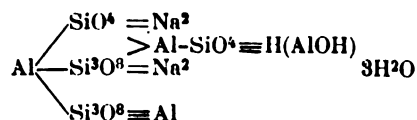


Dans cette formule, les atomicités réciproques seront satisfaites et les deux molécules d'eau de l'analcite entrent sous la forme d'oxhydriles susceptibles d'expliquer la résistance relative à l'action de la chaleur. C'est ainsi que les deux hydrogènes centraux peuvent se combiner à un atome d'oxygène voisin pour fermer la chaîne et donner l'analcite à une molécule d'eau, c'est-à-dire le produit obtenu à 200°.

Enfin, les deux derniers hydrogènes s'éliminent à leur tour en donnant l'analcite anhydre :



M. Clarke (1) propose, pour l'analcite, une formule, selon nous, trop compliquée

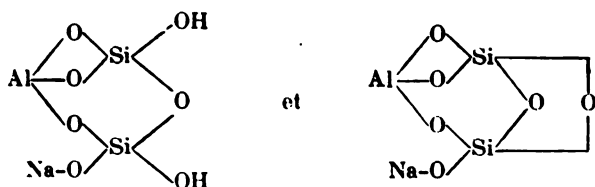


et qui a l'inconvénient de ne pas expliquer une des propriétés les plus curieuses de ce corps, non encore signalée, à savoir sa déshydratation sous l'influence de la chaleur. Du reste, l'action des réactifs, entre autres de la potasse, qui la transforme en leucite s'explique très bien par la formule que je propose.

Il est évident que l'on peut arriver au même résultat en considérant l'aluminium comme trivalent : l'analcite ordinaire devient

(1) *Loc. cit.*

alors $\text{Si}^2\text{O}^7\text{AlNaH}^2$ et l'analcime anhydre SiO^4AlNa :



L'hydrate intermédiaire résulterait alors de la condensation de deux molécules du corps (I). — Je préfère cependant les premières formules pour les raisons ci-dessus exposées (1).

N° 74. — Sur les formules des acides cérotique et mélissique extraits de la cire d'abeilles ; par M. T. MARIE.

Dans diverses notes publiées dans ce bulletin (2), j'ai donné les propriétés des acides cérotique et mélissique existant à l'état libre dans la cire d'abeilles, ainsi que celles d'un certain nombre de leurs dérivés. Il est possible d'en déduire les formules à attribuer à ces deux corps.

Le poids moléculaire de l'acide cérotique est voisin de 400, et celui de l'acide mélissique égal à 452. La fixation, par les méthodes chimiques, de poids moléculaires aussi élevés, présente beaucoup de difficultés, car les écarts entre les nombres, correspondant à deux acides homologues voisins, ne dépassent pas le plus souvent les erreurs d'expérience. On ne saurait donc, pour cette détermination, s'entourer de trop de précautions.

Pour l'acide mélissique, le problème était relativement facile à résoudre. En effet, j'avais montré que l'acide mélissique libre était identique avec l'acide mélissique obtenu en oxydant l'alcool myricique de la cire d'abeilles par la chaux potassée (3). En outre, en me basant sur les points de fusion des acides libres et des éthers méthylique et éthylique, j'étais arrivé à la même conclusion pour les acides mélissiques préparés en partant de la cire de carnauba et de la cire de gomme laque (4). Toutes les difficultés se résument donc en cette question : la formule $\text{C}^{30}\text{H}^{60}\text{O}_2$, admise par les auteurs pour l'acide extrait de la cire de carnauba, est-elle applicable à l'acide mélissique de la cire d'abeilles ? Les analyses de

(1) École industrielle de Coimbra (Portugal).

(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*.

(3) *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 7, p. 174.

(4) *Ibid.* (7), t. 7, p. 173.

l'acide libre, des éthers et de nombreux dérivés me permettent d'y répondre affirmativement.

Pour l'acide cérotique, il était facile de prévoir que la formule $C^{27}H^{54}O^2$, admise par Brodie, serait trop élevée. En effet, puisque j'avais retiré du produit obtenu par ce savant une grande quantité d'acide homologue de formule $C^{30}H^{60}O^2$, il était évident que le deuxième acide défini existant dans ce mélange, le vrai acide cérotique, devait avoir un poids moléculaire plus faible que celui qu'on lui avait attribué. C'est ce que l'expérience a vérifié. Les nombres trouvés en analysant l'acide libre, les éthers, les sels de baryum et d'argent et huit dérivés, ne s'approchent nullement de ceux qu'on calcule au moyen de cette formule. Elle doit être définitivement rejetée. Il est moins facile de choisir entre les formules



Il est certain cependant que le plus grand nombre des dosages concordent mieux avec la première de ces formules qu'avec la seconde, et c'est afin d'apporter une nouvelle preuve en sa faveur que j'ai préparé le carbure saturé, afin de le comparer à ceux que M. Krafft (1) a obtenu en partant soit des acétones d'acides plus simples, tels que les acides laurique et myristique, soit des acides eux-mêmes et dont la composition est solidement établie.

Pour préparer le carbure saturé correspondant à l'acide cérotique, j'ai suivi la méthode de Krafft (*loc. cit.*) : action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge sur l'acide libre à 210-240°.

J'ai partagé 12 grammes d'acide parfaitement sec, dans quatre tubes et j'ajoute à chacun d'eux 12 grammes d'acide iodhydrique de densité, 1,7 et 1 gramme de phosphore rouge. Ces tubes, scellés avec soin, sont maintenus à 225° pendant cinq heures. Après refroidissement complet, les tubes sont ouverts avec précaution et leur contenu est additionné de 1 gramme de phosphore rouge, puis chauffé de nouveau pendant le même temps et à la même température. La matière obtenue, lavée à l'eau et à la potasse chaude, est pulvérisée et mélangée avec un excès de chaux éteinte. Le mélange est chauffé pendant une heure à la température du bain-marie, puis après pulvérisation, soumis encore à la même action. Le carbure est extrait par plusieurs traitements à l'éther. Les solutions éthérées, débarrassées par filtration d'un faible précipité peu net, formé par refroidissement, fournissent le carbure par évaporation. Ce corps est parfaitement blanc et fond à 53-53°,5. De nouvelles

(1) KRAFFT, *D. ch. G.*, t. 15, p. 1687 et 1711.

cristallisations dans l'éther n'élèvent pas ce point de fusion au-delà de 54°, même pour les premiers cristaux.

Facilement soluble à froid dans l'éther et la benzine, il paraît insoluble dans l'alcool, même bouillant. Il ne retient pas trace de matière minérale. Après fusion et solidification, il présente l'aspect de la paraffine.

La chaux éteinte a retenu un produit acide qui, mis en liberté, fond à 95° et est nettement différent, par ses propriétés, de l'acide cérotique qui avait servi à l'expérience et qui fondait exactement à 77°,5. Cet acide donne avec la potasse une solution très savonneuse. Je ne l'ai pas étudié particulièrement, mais sa formation vient confirmer la remarque que Krafft a faite pour les acides plus inférieurs : c'est que l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge produit en même temps que le carbure un acide à point de fusion plus élevé que l'acide primitif.

L'étude des produits d'oxydation formés par les acides cérotique et mélistique, l'analogie entre leurs dérivés et ceux des acides des graisses (nous reviendrons plus loin sur cette analogie) nous permettant d'affirmer que ces deux acides font partie de la série des acides gras normaux, il est évident que le carbure saturé que j'ai décrit et dont la formule est : $C^{25}H^{52}$ ou $C^{26}H^{54}$ pouvait être comparé aux carbures en C^{2n+2} très élevés que Krafft avait obtenus. Ces corps sont (en ne citant que les plus rapprochés) :

Icosane $C^{20}H^{42}$ fondant à	36°,7
Docosane $C^{22}H^{46}$ fondant à	44,4
Tricosane $C^{23}H^{48}$ fondant à	47,7
Tétracosane $C^{24}H^{50}$ fondant à	51,1
Heptacosane $C^{27}H^{56}$ fondant à	59,5

Si l'on compare ces différents carbures, on voit que le point de fusion s'élève régulièrement de 3° à peu près en passant d'un homologue à l'homologue supérieur. Or le carbure que j'ai obtenu fond à 53°,5-54°, la différence avec le point de fusion de $C^{24}H^{50}$ est au maximum de 2°,9 c'est-à-dire égale au tiers de l'écart entre $C^{24}H^{50}$ et $C^{27}H^{56}$. Son point de fusion correspond donc exactement au point de fusion qu'aurait le carbure $C^{25}H^{52}$ de cette série.

Je pourrais ajouter encore que cet acide cérotique avec sa formule $C^{25}H^{50}O_2$, et son point de fusion 77°,5 rentre très bien dans la loi de Baeyer (1) sur les variations des points de fusion dans les séries organiques :

(1) BAEYER, *D. ch. G.*, t. 10, p. 1286.

« Dans les séries homologues de combinaisons possédant la même constitution, le point de fusion des termes à nombre impair d'atomes de carbone est, relativement, plus bas que dans les termes à nombre pair. »

Cette loi, appliquée aux acides gras, conduit au Tableau suivant :

NOMS.	FORMULES.	POINTS DE FUSION des corps possédant un nombre d'atomes de carbone.	
		Impair.	Pair.
Acide cétanthylique.....	$C^{37}H^{74}O^2$	10,5	»
— caprylique.....	$C^{26}H^{50}O^2$	»	16,5
— pélargonique.....	$C^{27}H^{52}O^2$	12,5	»
— caprique.....	$C^{28}H^{54}O^2$	»	20,0
— undécylique.....	$C^{29}H^{56}O^2$	28,5	»
— laurique.....	$C^{30}H^{58}O^2$	»	43,5
— tridécylique.....	$C^{31}H^{60}O^2$	40,5	»
— myristique.....	$C^{32}H^{62}O^2$	»	53,8
— pentadécylique.....	$C^{33}H^{64}O^2$	51,0	»
— palmitique.....	$C^{34}H^{66}O^2$	»	62,0
— margarique.....	$C^{35}H^{68}O^2$	59,9	»
— stéarique.....	$C^{36}H^{70}O^2$	»	69,5
— nondécylique.....	$C^{37}H^{72}O^2$	66,5	»
— arachique.....	$C^{38}H^{74}O^2$	»	75,0
— médullique.....	$C^{39}H^{76}O^2$	72,5	»
— béhénique.....	$C^{40}H^{78}O^2$	»	78,6
— lignocérique.....	$C^{41}H^{80}O^2$	»	80,5
— hyénique.....	$C^{42}H^{82}O^2$	77,5	»
— cérotique.....	$C^{43}H^{84}O^2$	77,5	»
		(non corr.)	
— méllissique.....	$C^{30}H^{60}O^2$	»	90,0
			(non corr.)

Bien avant Baeyer, M. E. Jungfleisch(1) avait signalé des variations analogues dans les points de fusion, en étudiant les dérivés de substitution de la benzine : « Les composés résultant du remplacement d'un nombre impair d'atomes d'hydrogène étant relativement beaucoup plus fusibles que ceux résultant du remplacement d'un nombre pair. »

Sans attacher trop d'importance à cette concordance, il est certain qu'elle vient confirmer encore la formule $C^{35}H^{70}O^2$, et c'est à elle que je m'arrêterai.

(1) E. JUNGFLEISCH, *Thèses de la Faculté des sciences de Paris*, p. 147 1868.

Mais je n'ai pas l'intention d'en rester là. Je pense que les places occupées par les acides cérotiques et mélistiques, dans la série des acides gras, ne seront fixées définitivement que lorsque, par des simplifications successives de la molécule, on aura transformé l'acide mélistique en acide cérotique et celui-ci en acide stéarique.

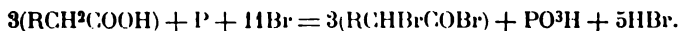
C'est, en somme, un travail analogue à celui qui a permis à M. Krafft (1) de décrire tous les acides compris entre les acides stéarique et nonylique, que je compte entreprendre. En raison des difficultés, de l'impossibilité même que l'on éprouve pour distiller dans le vide les corps de poids moléculaire aussi élevé, il est probable que la méthode de Krafft (oxydation des méthylkétones par le mélange chromique) ne sera pas applicable.

J'ai déjà quelques résultats qui me permettent d'espérer que je réussirai, en soumettant les acides alcools à l'action des oxydants ou à celle de l'acide sulfurique concentré.

N° 75. — Dérivés bromés des acides cérotique et mélistique;
par M. E. MARIE.

I. — Acide cérotique.

A. *Acide monobromé* $C^{23}H^{47}CHBr.COOH$. — M. C. Hell (2) a préparé les dérivés monobromés des acides myristique, palmitique et stéarique, en faisant réagir sur ces acides le brome sec en présence du phosphore rouge. La réaction est complète à la température du bain-marie. Elle a lieu d'après l'équation suivante :



Cette équation appliquée, à l'acide cérotique, conduit aux proportions suivantes :

Acide (en admettant la formule $C^{23}H^{50}O^2$)	1146
Phosphore	31
Brome	880

La bromuration ayant porté sur 50 grammes d'acide, j'ai employé 1^{gr},50 de phosphore rouge et 12^{cc},5 de brome sec.

L'acide est réduit en poudre fine. Le phosphore rouge, lavé à l'eau jusqu'à disparition de toute acidité, puis desséché à l'étuve,

(1) KRAFFT, *D. ch. G.*, t. 15, p. 1687.

(2) C. HELL et TWERDOMEDOFF, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1746. — C. HELL et JORDANOFF, *D. ch. G.*, t. 24, p. 933. — C. HELL et SADOWSKY, *D. ch. G.*, t. 24, p. 2330.

est soigneusement mélangé à l'acide gras. Enfin le brome est agité pendant plusieurs jours avec l'acide sulfurique pur.

L'appareil se compose d'un ballon de 2 litres sec, dans lequel on place le mélange d'acides gras et de phosphore. Ce ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant à large tube intérieur et d'une ampoule à robinet contenant le brome. Le tout est luté au plâtre. Le ballon, placé dans une grande capsule métallique contenant de l'eau, peut être porté à la température de 100°.

On fait d'abord couler goutte à goutte une partie du brome. Chaque goutte, en arrivant sur le mélange, produit une étincelle; aussi est-il nécessaire d'opérer lentement. Quand on a ainsi introduit un tiers du brome, on chauffe doucement. Le dégagement d'acide bromhydrique commence alors et se continue tout le temps de l'opération avec la plus grande régularité, au fur et à mesure que l'on ajoute le brome. Quand la totalité du réactif a été versée et que le contenu du ballon commence à se décolorer, ce qui indique que le brome est fixé entièrement par le phosphore, on porte la température du ballon à 100°, et l'on maintient cette température jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide bromhydrique. Cette précaution est importante, car l'acide non transformé est difficile à séparer de l'acide bromé. En opérant comme je viens de l'indiquer, la perte de brome est insignifiante.

Le liquide brun foncé obtenu est versé dans 3 litres d'eau froide, dans laquelle il se solidifie en une masse molle de couleur jaune orangé. Cette masse est lavée avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité. Pendant ces lavages, une assez grande quantité d'eau est absorbée et la consistance du produit devient très molle (beurre); sa couleur, jaune paille. Il cède beaucoup d'eau par expression dans du papier à filtrer. Pour séparer cette eau, on fait une dissolution dans l'éther de pétrole bouillant, on décante la solution et on la filtre à chaud. Par refroidissement, l'acide cérotique bromé cristallise avec la plus grande facilité. On répète ces cristallisations dans l'éther de pétrole jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus. Six cristallisations sont nécessaires. Fusion, 65-66°. Solidification, 62-63°.

Les dosages du brome au moyen de la chaux vive m'ont donné les résultats suivants :

	Matière.	Bromure d'argent.	Brome pour 100.
Premier dosage.....	^{gr} 0,708	^{gr} 0,263	15.8
Deuxième dosage.....	0,773	0,290	15.96

Cet acide bromé est soluble à chaud dans les dissolvants ordi-

naires des substances à poids moléculaire très élevé. Avec l'alcool le précipité obtenu est gélatineux. Avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther ordinaire les résultats obtenus sont meilleurs. Les cristaux sont hémisphériques; la surface convexe est parsemée de fines aiguilles très brillantes, et la surface plane, en contact avec le verre, montre que ces petites masses, de la grosseur d'un petit pois, sont formées de belles aiguilles brillantes rayonnant autour d'un centre. Couleur blanche légèrement laiteuse.

Mais le dissolvant le plus avantageux est la benzine cristallisable. La solubilité étant assez grande, la cristallisation a lieu lentement par évaporation. Après trois cristallisations, les cristaux sont réunis en grandes masses mamelonnées, parfaitement blanches et très légères. Le point de fusion s'est élevé à 66°,5.

Dosage du brome.

Matière		gr	
		0,560	
Bromure d'argent.....		0,215	
		Calculé pour	
	Trouvé.	$C^{23}H^{47}BrO^2$.	$C^{26}H^{51}BrO^2$.
Brome 0/0	16.33	17.35	16.84

Les nombres obtenus sont un peu faibles par rapport aux nombres théoriques calculés au moyen des deux formules indiquées. Cet écart est dû surtout à ce que l'acide cérotique, qui a servi à la préparation que je viens de décrire, résultait d'une première application de la méthode de séparation à l'alcool méthylique et n'était pas absolument exempt d'acide mélissique.

Les premiers résultats concernant ce produit de substitution bromé, le premier dérivé que j'ai préparé, ont été publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. 7, p. 111.)

Action de la chaleur. — L'acide monobromé résiste mieux à l'action de la chaleur que les autres dérivés de l'acide cérotique. Jusqu'à 200° la décomposition est nulle. Entre 200 et 220°, le produit se colore sans qu'il y ait un dégagement gazeux manifeste. Ce dégagement gazeux a lieu régulièrement entre 220 et 250°.

Ether éthylique de l'acide cérotique monobromé



— 5 grammes d'acide bromé, fondant à 66°,5, ont été dissous à chaud dans 150 centimètres cubes d'alcool éthylique à 95°, addi-

tionné d'acide sulfurique pur. Après trois heures d'ébullition, l'éthérification est complète. Les cristaux, obtenus par refroidissement, sont débarrassés de l'excès d'acide par traitement à la chaux éteinte.

Le bromocérotate d'éthyle est plus soluble dans l'alcool que l'acide cérotique et son dérivé monobromé. Il cristallise très facilement de ce dissolvant en aiguilles très légères, feutrées, parfaitement blanches, occupant la totalité du liquide. Fusion $46^{\circ},5$. Ce point de fusion ne varie pas après cristallisation dans l'éther ordinaire.

B. *Acide bibromé* $C^{25}H^{48}Br^2O^2$. — Les dérivés bibromés des acides gras ont été obtenus généralement par fixation de deux atomes de brome sur les acides monobasiques non saturés isologues. Je me suis demandé si la méthode de M. C. Hell, qui conduit si facilement au dérivé monobromé, ne permettait pas le remplacement d'un deuxième atome d'hydrogène par un deuxième atome de brome.

Pour cela, j'ai préparé d'abord de l'acide bromocérotique par la méthode précédente, en me servant cette fois d'acide cérotique absolument pur d'acide mélissique. Le produit obtenu fondait encore à $66^{\circ},5$.

Pour obtenir le dérivé bibromé, j'ai ajouté à 7 grammes d'acide bromé fondu, $0^{\text{gr}},25$ de phosphore rouge lavé et desséché, et j'ai agité pendant le refroidissement afin de maintenir un contact intime entre les deux corps. Ce mélange a été additionné goutte à goutte de $7^{\text{gr}},50$ de brome sec. La proportion des réactifs employés ici est supérieure à celle indiquée par la théorie pour la transformation totale.

L'appareil avait été desséché avec grand soin et le ballon contenant le mélange était séparé de l'atmosphère par une éprouvette contenant de la soude caustique en morceaux. Aucune trace d'humidité ne pouvait donc arriver au contact des substances réagissantes. Le dégagement d'acide bromhydrique a été très net.

Après disparition complète du brome (12 heures) et refroidissement, le produit de la réaction est lavé à l'eau : la masse absorbe beaucoup d'eau, prend une consistance molle et une couleur jaunâtre.

Pour séparer cette eau, on reprend par la benzine et l'on filtre la solution à chaud. Par refroidissement, on obtient une belle cristallisation d'acide monobromé parfaitement blanc ; mais cet acide *fond maintenant* à 67° . La partie moyenne de la cristallisation,

soumise à cinq cristallisations dans la benzine, conserve ce point de fusion.

Dosage du brome.

Matière	0,650 ^{gr}		
Bromure d'argent	0,268		
		Théorie pour	
	Trouvé.	$C^{25}H^{48}BrO^2$.	$C^{26}H^{50}BrO^2$.
Brome 0/0	17.22	17.35	16.84

Le chiffre obtenu concorde maintenant très bien avec la formule $C^{25}H^{48}BrO^2$.

Cet acide monobromé, ayant subi une deuxième action, fond à un demi-degré au-dessus de celui que j'ai déjà décrit. Peut-on en déduire que des traces d'acides gras avaient échappé à la première bromuration ?

Les eaux-mères benzéniques retiennent le dérivé bibromé qu'on obtient facilement à l'état de pureté par des concentrations successives. Il forme une masse jaune rougeâtre, assez consistante à la température ordinaire, fondant vers 30°. Sa solubilité dans la benzine est très grande, ce qui ne permet pas de l'obtenir à l'état cristallisé, mais rend la séparation avec l'acide monobromé très facile.

Dosage du brome.

Matière	0,516 ^{gr}		
Bromure d'argent	0,357		
		Théorie pour	
	Trouvé.	$C^{25}H^{48}Br^2O^2$.	$C^{26}H^{50}Br^2O^2$.
Brome 0/0	29.4	29.63	28.88

Les nombres trouvés concordent parfaitement avec la formule $C^{25}H^{48}Br^2O^2$.

II. — *Acide mélissique.*

A. *Dérivé monobromé* $C^{25}H^{57}.CHBr.COOH$. — Pour préparer ce corps, on a suivi la méthode décrite pour l'acide bromocéro-tique, mais en changeant les proportions des substances réagissantes.

Acide mélissique fusible à 90°	20 ^{gr}
Phosphore rouge lavé et séché	0,45
Brome sec	12,60

Le produit obtenu est de couleur brune ; il se solidifie par refroi-

dissement. Versé dans l'eau froide, il se prend en une masse solide, cassante, de couleur brun chocolat. Pendant les lavages à l'eau bouillante, la masse absorbe moins d'eau que l'acide bromocérotique. On la dissout dans la benzine chaude, que l'on filtre, après décantation, dans un entonnoir chauffé à la vapeur. Par refroidissement, l'acide bromomélissique se dépose en petits grains brillants formés d'aiguilles rayonnantes. L'aspect de ces cristaux est semblable à celui de l'acide bromocérotique. La grosseur seule diffère, ceux de l'acide bromomélissique étant plus petits. Cette différence de grosseur est due simplement à ce que la solubilité de l'acide bromomélissique dans la benzine est trop faible pour qu'on puisse le faire cristalliser par évaporation.

Dès la première cristallisation, l'acide bromé fond à 79°,5. Quatre cristallisations dans la benzine ne changent pas ce point de fusion. Il en est de même pour l'éther.

Dosage du brome.

Matière.....		gr
		0,6685
Bromure d'argent.....		0,232
	Trouvé.	Théorie
		pour $C^{28}H^{57}BrO^2$.
Brome 0/0	11.76	15.06

Dans une première opération, j'avais obtenu un acide bromomélissique fondant à 76-77°. Ce résultat préliminaire a été publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. 7, p. 111).

Les dosages de brome m'ont montré depuis que ce produit contenait encore de l'acide mélissique non transformé.

Éther éthylique de l'acide mélissique monobromé



— *Préparation.* — On chauffe pendant trois heures 1 gramme d'acide fondant à 79°,5 avec 100 centimètres cubes d'alcool absolu additionné de 5 grammes d'acide sulfurique pur.

Après refroidissement complet, on reçoit l'éther sur un filtre et l'on essore. Puis on redissout dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu ; on ajoute un peu de chaux éteinte et, après un quart d'heure d'ébullition, on filtre la solution bouillante.

L'éther, cristallisé par refroidissement, se présente en aiguilles très légères, très longues, indépendantes les unes des autres (fusion 65°).

B. *Dérivé dibromé* $C^{30}H^{58}Br^2O^2$. — Pour le séparer, j'ai soumis

à une nouvelle bromuration l'acide mélissique incomplètement transformé que je viens de signaler. Les proportions de brome et de phosphore employées étaient les mêmes que dans l'opération précédente. On a chauffé à 100° jusqu'à cessation du dégagement d'acide bromhydrique. Tout le brome a réagi. Le produit, lavé à l'eau et cristallisé dans la benzine, m'a fourni une cristallisation d'acide monobromé avec ses caractères ordinaires. L'eau-mère benzénique retenait le dérivé plus bromé, très soluble dans le dissolvant. Cette solubilité est telle qu'il suffit d'ajouter trois ou quatre fois son poids de benzine pour avoir une dissolution complète.

Par évaporation complète du dissolvant, j'ai obtenu une masse jaunâtre, assez dure, non cassante, très soluble dans les dissolvants, fondant à 47°.

Dosage du brome.

Matière.....		0,368	gr
Bromure d'argent.....		9,216	
	Trouvé.		Théorie
Brome 0 0	24.98		pour $C^{20}H^{18}Br^2O^2$.
		26.2	

Il est très facile de séparer l'acide bibromé de l'acide monobromé. Au contraire, il m'a été impossible de séparer l'acide mélissique non transformé de l'acide monobromé. Ceci montre qu'il est indispensable de chauffer le mélange d'acide, de phosphore et de brome jusqu'à cessation complète de dégagement d'acide bromhydrique, afin de transformer la totalité de l'acide gras en acide bromé.

Conclusions. — 1° La méthode de C. Hell s'applique parfaitement aux acides cérotique ou mélissique ; mais étant données les difficultés que l'on éprouve pour séparer les acides non transformés, il est nécessaire de continuer l'action jusqu'à cessation complète de dégagement d'acide bromhydrique. Il n'est même pas inutile de soumettre le produit obtenu à une nouvelle bromuration peu prolongée ; la petite quantité de dérivé bibromé, formé dans cette seconde action, étant très facile à séparer de la masse totale.

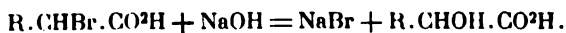
2° Elle m'a permis aussi de préparer les dérivés de substitution bibromés. Le remplacement du deuxième atome d'hydrogène a lieu plus péniblement que pour le premier, et la transformation n'est que partielle à la température du bain-marie. Ces corps bibromés avaient été obtenus jusqu'ici par addition, en partant des acides incomplets correspondants, sauf cependant pour certains termes très inférieurs de la série.

N° 76. — Acides alcools et acides amines dérivés des acides cérotique et mélissique; par M. T. MARIE.

I. — Acide oxycérotique $C^{23}H^{47}.CH.OH.COOH$.

Cet acide alcool a été préparé par deux méthodes différentes :

A. Par l'acide bromocérotique et la soude alcoolique



On prend 6 grammes d'acide bromé qu'on dissout dans 300 centimètres cubes d'alcool à 95°. La solution est additionnée de soude caustique en excès.

La solution alcoolique transparente est maintenue pendant trente heures à la température d'ébullition. A ce moment, la transformation de l'acide bromé en acide alcool est complète.

La liqueur restée transparente abandonne, par refroidissement, un précipité blanc qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'alcool. C'est de l'oxycérotate de sodium qui, essoré et desséché, est décomposé ensuite par l'acide sulfurique au 1/10°. L'acide alcool, mis en liberté, absorbe de l'eau comme l'acide bromé correspondant. Il se présente alors sous l'aspect d'une masse molle, pâteuse, opaque même à 100°, qu'on lave avec soin, afin de la débarrasser de l'acide sulfurique qui a servi à la décomposition.

Pour séparer l'eau qu'elle retient, on la traite par l'éther de pétrole, et cette solution, filtrée à chaud, abandonne, par refroidissement, des cristaux fondant à 76-77°. Par cristallisation dans l'éther de pétrole et finalement dans l'alcool, on obtient un produit parfaitement blanc, dont le point de fusion s'est élevé à 86°,5; absolument exempt de brome. Très soluble dans l'alcool chaud, d'où il se précipite, par refroidissement, en flocons à contours nets. A un fort grossissement, ces flocons se montrent formés de fines aiguilles rayonnantes.

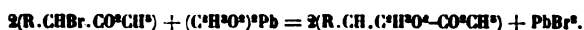
Bien que l'éther de pétrole et l'alcool permettent de purifier l'acide oxycérotique, il est préférable, ainsi que je l'ai reconnu dans une deuxième opération, portant sur 15 grammes d'acide bromé, de se servir de la benzine cristallisable. Dès la première cristallisation, on obtient l'acide alcool pur. L'acide cérotique monobromé est, en effet, facilement soluble à froid dans ce dissolvant, tandis que l'acide oxycérotique se précipite par refroidissement, même quand la solution est étendue, en lamelles formées d'aiguilles microscopiques.

Dans cette action de la soude alcoolique sur l'acide bromé, il ne s'est pas formé de composé incomplètement saturé.

B. Par action de l'acétate de plomb sur le bromocérotate d'éthyle et saponification de l'acétocérotate d'éthyle formé.

(a) *Préparation du bromocérotate d'éthyle.* — Pour obtenir cet éther, j'ai suivi la méthode décrite, puis, ce corps a été soumis à l'action de l'acétate de plomb en solution alcoolique.

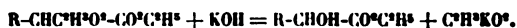
(b) *Transformation en acétocérotate d'éthyle*



— L'éther bromocérotique est dissous dans 200 grammes d'alcool et la dissolution additionnée de 5 grammes d'acétate de plomb en solution alcoolique. Le mélange est d'abord parfaitement limpide mais, après trois heures d'ébullition, il se forme, sur les parois du ballon, un dépôt finement granulé, de bromure de plomb pur. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que ce dépôt n'augmente plus ; en tout dix heures.

Par refroidissement de l'alcool filtré, l'acétocérotate d'éthyle se précipite en petites aiguilles légères, blanches. Par lavages à l'alcool et cristallisation dans l'éther, on le débarrasse de l'excès d'acétate de plomb. Point de fusion 57-58°.

(c) *Saponification de l'éther acétique de l'acide oxycérotique*



— L'acétocérotate d'éthyle est dissous dans 200 centimètres cubes d'alcool chaud, contenant 5 grammes de potasse pure. On fait bouillir une demi-heure et on laisse refroidir.

Le précipité qui se forme est blanc et se dépose facilement au fond du liquide. Après m'être assuré que la saponification était complète, j'ai recueilli le sel de potassium sur un filtre et je l'ai fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Il est en petites masses formées de lamelles à bord irréguliers et à structure cristalline.

Ce sel de potassium se gonfle d'abord considérablement en présence de l'eau bouillante, dans laquelle il se dissout ensuite, en donnant un liquide transparent, très visqueux. On le décompose par l'acide sulfurique au 1/10°. L'acide oxycérotique, séparé à froid, se présente sous l'aspect d'une gelée épaisse, qui, par échauffement de la liqueur, se rétracte peu à peu en une masse blanche, opaque, ne fondant pas entièrement dans l'eau à 100°. Comme pour l'acide bromocérotique, elle retient une grande quantité d'eau, qu'on sépare par une dissolution dans l'éther.

Le produit brut cristallisé fond à 79°,5. On le purifie par cristal-

lisation dans l'éther de pétrole, dans l'alcool et finalement dans la benzine. Point de fusion $86^{\circ},5$.

C'est de l'acide oxycérotique identique avec celui que j'avais obtenu précédemment par l'action des alcalis caustiques en solution alcoolique.

Analyse élémentaire.

Matière.....		Calculé pour	
		$C^{18}H^{32}O^2$.	$C^{18}H^{32}O^2$.
CO^2	75.41	75.40	75.73
H^2O	12.75	12.56	12.62
C 0/0.....			
H 0/0.....			

Sels. — Le sel de potassium vient d'être décrit. Les sels de baryum et de magnésium ont été obtenus en additionnant la solution alcoolique du sel de potassium d'acétate de baryum ou de magnésium.

Ce sont des précipités blancs floconneux se formant immédiatement dans la liqueur bouillante.

Action de la chaleur sur l'acide oxycérotique. — L'acide oxycérotique commence à se décomposer à la température de 150° , en donnant un corps gazeux, dont le dégagement devient régulier et rapide entre 170 et 180° . Le résidu de cette action est incolore et ne représente nullement un produit d'altération. Afin de reconnaître si le corps gazeux formé était de l'eau ou de l'acide carbonique, j'ai fait les expériences suivantes :

$0^{\text{r}},970$ d'acide oxycérotique ont été chauffés dans un large tube à essai parfaitement sec, communiquant avec les tubes à absorption d'eau et d'acide carbonique qu'on emploie dans l'analyse élémentaire. Le tube à essai est échauffé dans un bain d'huile et l'on maintient, dans l'intérieur de l'appareil, une dépression de 10 centimètres d'eau, grâce à une trompe aspirante et à un tube en T.

Les premières bulles gazeuses indiquant un commencement de décomposition se sont formées à 150° , mais leur dégagement ne s'est régularisé qu'entre 170 et 180° . J'ai finalement porté la température à 200° et maintenu celle-ci jusqu'à cessation complète de la réaction. Après refroidissement complet, j'ai fait passer dans l'appareil un courant d'air sec et pur d'acide carbonique, afin de recueillir tout le composé gazeux formé. L'augmentation de poids des tubes à potasse n'a été que de 3 milligrammes, ce qui est négligeable, tandis que pour le tube à ponce sulfurique,

elle a été de 22 milligrammes. Le corps formé est donc de l'eau. En admettant la formule $C^{23}H^{50}O^2$, la quantité recueillie correspond exactement à 1 molécule d'eau pour 2 molécules d'acide.

Le résidu de l'opération est incolore, très cassant et facile à pulvériser. Il fond à 76-77°. Il est plus facilement soluble dans l'éther et la benzine, même à froid, que l'acide alcool correspondant. Le point de fusion ne varie pas après cristallisation dans l'éther. La petite quantité de matière restée dans les eaux-mères fond à 75°. Ce résidu paraît donc homogène. Il ne fixe pas le brome en solution éthérée. Déjà vitreux et très cassant avant toute cristallisation, il le devient plus encore après cristallisation.

Il ne se dissout pas immédiatement dans une solution aqueuse étendue de potasse, mais après une demi-heure d'ébullition, la dissolution est complète. La solution froide, additionnée d'acide sulfurique au 1/10°, abandonne un précipité gélatineux, semblable à de la silice séparée en solution étendue. Ce précipité s'agglomère par l'ébullition du liquide et donne une masse molle, blanche et opaque qui, dissoute dans la benzine chaude, fond à 86° et a l'aspect un peu gras et la consistance non cassante de l'acide oxycérotique. Il y a donc eu fixation d'eau pendant l'ébullition avec la potasse.

Ainsi l'action de la chaleur sur l'acide oxycérotique a donné naissance à un anhydride qui n'est pas un acide incomplet. La consistance cassante, le point de fusion élevé, la non-fixation de brome, la dissolution pénible dans la potasse l'indiquent nettement. La perte d'eau paraît donc avoir eu lieu entre les fonctions acide et alcool.

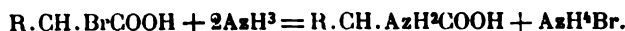
En raison de la stabilité de l'acide au-dessous de 150°, et même de 170°, et, d'un autre côté, en raison de sa décomposition régulière à cette température, je pense que la fonction alcool est en position α par rapport à la fonction acide, et comme la perte d'eau n'est que de 1 molécule pour 2 molécules d'acide, je crois aussi à la formation d'un corps de constitution analogue à celle de l'acide dilactique.

En étudiant les acides cyanés et bibasiques, nous rencontrons de nouveaux faits confirmant cette opinion que les substitutions étudiées ont lieu dans le voisinage immédiat de la fonction acide.

II. — Acide amine cérotique $C^{23}H^{47}.CH.AzH^2.CO^2H$.

Ce dérivé de l'acide cérotique a été préparé en faisant réagir l'ammoniaque en solution alcoolique sur l'acide bromocérotique

pur, suivant le procédé appliqué par MM. C. Hell et Sadomsky (*loc. cit.*) à l'acide bromostéarique.



Pour réaliser cette réaction, on a chauffé 5 grammes d'acide monobromé avec 60 centimètres cubes de solution alcoolique ammoniacale (contenant 6 gr. d'ammoniaque), en tubes scellés, à 140°, pendant douze heures. Après refroidissement, le contenu du tube se présente en petites masses arrondies, formées d'aiguilles rayonnant autour d'un point. Le diamètre de ces masses cristallines atteint 1 centimètre et leur aspect est des plus réguliers.

On débarrasse le corps formé d'alcool et d'ammoniaque en excès, par évaporation prolongée au bain-marie. On le lave ensuite à l'eau pour enlever le bromure d'ammonium formé, puis à l'alcool et à l'éther bouillants. Ces dissolvants débarrassent l'acide amine insoluble d'une petite quantité d'acide oxycérotique formé par suite d'une réaction secondaire.

Le résidu pulvérulent fond à 215° en se décomposant, mais la fusion paraît précéder la décomposition.

L'acide amine cérotique est une poudre blanche, cristalline, insoluble ou très peu soluble, même à l'ébullition, dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther acétique, l'alcool amylique, le chloroforme, soluble dans la potasse alcoolique.

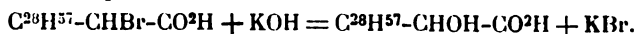
L'acide acétique fort est son seul dissolvant, mais seulement dans le voisinage de l'ébullition. A froid, la solubilité est presque nulle. Les cristaux formés sont terminés en pointe et agglomérés en amas arrondis.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Matière.....		gr	
Azote.....		0,622	
		0,0196	
		Calculé pour	
	Trouvé.	$C^{28}H^{57}AzO^2$	$C^{28}H^{55}AzO^2$
Az 0/0.....	3.15	3.52	3.40

III. — *Acide oxymélissique* $C^{28}H^{57}CHOH.CO^2H$.

Préparation. — Par action de la potasse alcoolique sur l'acide bromomélissique.



Acide mélissique bromé fusible à 79°, 5.....	5gr
Dissous dans l'alcool à 93°.....	500cc
Additionné de potasse pure.....	10gr

Après vingt heures d'ébullition, la transformation n'était pas complète. La matière retenait encore du brome, mais, après trente

heures, l'acide bromé était à peu près entièrement transformé en acide alcool.

On a alors évaporé l'alcool éthylique et décomposé le sel de potassium de l'acide oxymélissique par l'acide sulfurique au 1/10°. L'acide séparé a été lavé à deux reprises à l'eau bouillante. Pendant ces lavages, il y a eu absorption d'eau, de sorte que la matière est restée blanche, opaque, même à la température de 100°, caractère commun à l'acide oxycérotique. La matière cassante cédant de l'eau à la pression, est dissoute dans 400 centimètres cubes de benzine cristallisable bouillante. La solution benzénique qui surnage sur l'eau est décantée et filtrée à chaud. Il se forme par refroidissement un précipité floconneux blanc, qui fond à 82°.

Point de fusion.

2° cristallisation dans la benzine.....	84-85°
3° cristallisation dans la benzine.....	84-85°

Au microscope, cet acide cristallisé dans la benzine se présente en aiguilles très fines, très légères, groupées en amas.

Le point de fusion ne variant plus par cristallisation dans la benzine, je remplace ce dissolvant par l'éther ordinaire.

Point de fusion.

1° cristallisation dans l'éther.....	96-97°
2° cristallisation dans l'éther.....	97,5

Le point de fusion est maintenant constant ; à 96°,5, il n'y a pas trace de fusion.

La benzine donne de moins bons résultats pour la purification de l'acide oxymélissique que pour le dérivé correspondant de l'acide cérotique, parce que l'acide bromomélissique est peu soluble dans la benzine froide.

La différence entre les points de fusion des acides mélissique et oxymélissique, est presque égale à celle des acides cérotique et oxycérotique.

Analyse élémentaire.

Matière		gr
CO ²		0,295
H ² O.....		0,829
		0,341
	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ³⁶ O ² .
C 0/0.....	76.64	76.92
H 0/0.....	12.83	12.82

Action de la chaleur. — L'acide oxymélissique commence à se décomposer à 170°. Entre 190° et 200°, la décomposition est assez rapide. Il y a perte d'eau, comme pour l'acide oxycérotique, et le corps formé paraît avoir une composition analogue.

IV. — *Acide amine mélissique* $C^{30}H^{57}CH.AzH^3.COOH$.

D'une manière générale, les dérivés de l'acide mélissique se préparent comme ceux de l'acide cérotique, et les propriétés physiques des corps ainsi obtenus présentent des relations constantes, pouvant le plus souvent être prévues à l'avance, avec ceux de la série inférieure.

Il en est de même pour l'acide amine mélissique. Sa préparation est calquée sur celle de l'acide amine cérotique. On a chauffé à 135° , pendant douze heures, 5 grammes d'acide mélissique monobromé avec 60 centimètres cubes de solution alcoolique ammoniacale, contenant 6 grammes d'ammoniaque, c'est-à-dire un grand excès. Après refroidissement, la presque totalité du liquide est envahie par une masse cristalline qui, sur les parois du tube scellé, se présente en petits amas arrondis formés de longues aiguilles divergentes et arborescentes.

Après évaporation à siccité au bain-marie, on lave à plusieurs reprises le résidu à l'eau bouillante, pour enlever le bromure d'ammonium formé d'après la réaction



On termine par plusieurs lavages à l'alcool bouillant et à l'éther ordinaire, pour enlever une petite quantité d'acide oxymélissique qui le souille. Le résidu insoluble dans ces dissolvants est de l'acide amine mélissique, qui se présente en une poudre blanche, fondant à 205° en se décomposant.

Insoluble dans les dissolvants organiques, comme l'acide amine cérotique, et soluble dans l'acide acétique cristallisable, mais seulement dans le voisinage de l'ébullition de ce liquide.

Il est soluble aussi dans la potasse aqueuse et dans la potasse alcoolique.

Les cristaux obtenus par cristallisation dans l'acide acétique bouillant ressemblent à ceux de l'amine cérotique, sauf qu'ils ne sont pas groupés en amas; c'est là un fait général pour les dérivés de l'acide mélissique.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Matière.....	0,954	
Azote.....	0,0273	
		Théorie
	Trouvé.	pour $C^{30}H^{61}.AzO^2$.
Az 0/0.....	2.86	2.99

Dans la préparation des amines acides, il s'est formé une certaine quantité d'acide alcool correspondant. J'attribue cette réaction secondaire à ce que la solution ammoniacale avait été obtenue en faisant dissoudre de l'ammoniaque, dégagé d'une solution aqueuse chauffée doucement dans l'alcool à 94°. Cette solution contenait, par suite, une certaine quantité d'eau qui, à cette haute température, a produit une saponification partielle. On pourrait, sans doute, éviter cet inconvénient en dissolvant de l'ammoniaque gazeuse sèche dans l'alcool absolu. En réalité, l'inconvénient que je viens de signaler est peu grave, car cet acide-alcool est facilement enlevé par des traitements à l'alcool et à l'éther bouillants. Le rendement est seulement diminué.

**N° 77. — Dérivés cyané, amidé et bibasique de l'acide cérotique ;
par M. T. MARIE.**

I. — Acide cyané $C^{24}H^{48}$ $\begin{smallmatrix} < CAz \\ < COOH \end{smallmatrix}$

Pour préparer ce corps, on a fait réagir le cyanure de potassium sur l'éther éthylique de l'acide cérotique monobromé, suivant la méthode appliquée par MM. C. Hell et G. Sadomsky à l'acide bromostéarique (1).



20 grammes d'acide cérotique monobromé pur sont dissous dans 1 litre d'alcool additionné de 50 grammes d'acide sulfurique. Après trois heures d'ébullition, l'éther obtenu est purifié par cristallisation et traitement à la chaux éteinte suivant la méthode ordinaire.

Le bromocérotate d'éthyle, dissous de nouveau dans 1 litre d'alcool à 95°, est additionné de 10 grammes de cyanure de potassium finement pulvérisé. La réaction ayant lieu à molécules égales, le sel réagissant se trouve ainsi en notable excès. C. Hell et G. Sadomsky avaient dissous préalablement le sel de potassium dans une petite quantité d'eau et mélangé cette solution aqueuse à la solution alcoolique de l'éther de l'acide bromé. Le mélange était ainsi intime et la réaction rapide. Bien que la solubilité du cyanure de potassium dans l'alcool fort soit faible, j'ai préféré supprimer l'eau afin d'éviter la coloration intense de la liqueur qu'avaient obtenue les auteurs précédents. D'ailleurs, en raison de la grande quantité

(1) C. HELL et G. SADOMSKY, *D. ch. G.*, p. 2778; 1891.

d'alcool employé, le sel est presque complètement dissous après quelques minutes d'ébullition.

La solution alcoolique est chauffée au bain-marie dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Des prises d'essai, faites toutes les dix heures, m'ont permis de suivre la double décomposition, qui n'est complète qu'après quarante heures. La coloration du liquide est alors jaune paille, la réaction alcaline. Par refroidissement, ce liquide abandonne un précipité dense, grenu, absolument blanc de cyano-cérotate de potassium. La solution alcoolique filtrée à froid abandonne, par concentration et refroidissement, une nouvelle quantité de sel aussi pur que le premier. Ce sel ne cède rien à l'éther ordinaire, ce qui montre que, pendant l'ébullition, la saponification de l'éther éthylique est complète, en même temps que le brome est remplacé par du cyanogène.

Ce sel de potassium se dissout complètement dans l'eau bouillante, donnant une solution incolore, très visqueuse, légèrement opalescente. Additionnée à froid d'acide sulfurique au 1/10, elle fournit immédiatement un précipité presque transparent d'acide cyanocérotique, qui absorbe une grande quantité d'eau et devient opaque, dès qu'on porte le liquide aqueux à l'ébullition. Cette propriété est commune à tous les dérivés de substitution de l'acide cérotique et rend leur lavage très long et très pénible.

L'acide cyanocérotique, entièrement débarrassé d'acide en excès et séparé par traitement à l'alcool étheré, fond à 81-82°. Par cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 86°, sans que ce point puisse être dépassé, mais avec l'éther ordinaire on a pu atteindre 88°.

Les cristaux obtenus avec la benzine ont une apparence caractéristique. La surface du liquide se recouvre d'un voile épais, supportant de gros amas d'une blancheur parfaite, formés de petites masses arrondies, mamelonnées, qui, au microscope, à un fort grossissement, se montrent composées de très fines aiguilles.

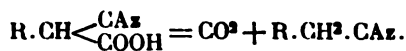
Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Matière.....	1,270	Théorie pour	
Azote.....	0,0364		
		Trouvé.	$C^{28}H^{48}CyO^8$ $C^{28}H^{44}CyO^8$.
Az 0/0.....	2.87	3.44	3.32

Ce résultat est faible. La cause en est peut-être dans la présence d'un peu d'acide oxycérotique résultant de l'action de l'alcali con-

tenu toujours en petite quantité dans le cyanure de potassium même pur. Le fait qu'à la fin de l'opération l'éther primitif avait été transformé en sel de potassium vient confirmer cette supposition.

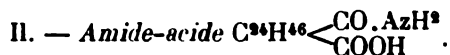
Action de la chaleur sur l'acide cyanocérotique, production de cérotonitrile.



L'acide cyanocérotique se décompose sous l'influence de la chaleur. L'action commence à 170°; à 180-190°, elle est très régulière et très rapide. En opérant sur 2 grammes de matière, le dégagement de CO² cesse au bout d'une heure. La température est portée finalement à 225°. Le résidu obtenu fond, après cristallisation dans l'alcool éthéré à 70°. Il est constitué par un mélange de cérotonitrile fondant à 58-59°, identique avec le nitrile obtenu par la déshydratation de la cérotamide, et d'acide cyanocérotique non décomposé.

La séparation de ces deux corps s'est faite très facilement par traitement à la benzine à froid. Le nitrile se dissout tandis que l'acide cyané est insoluble. Ce dernier, chauffé encore à 225°, m'a fourni une nouvelle quantité de nitrile.

Conclusion. — L'acide cyanocérotique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en acide carbonique et en cérotonitrile identique à celui que donne la déshydratation de l'amide. La décomposition n'est pas complète, même quand tout dégagement de gaz a cessé, la partie décomposée protégeant l'acide cyané contre toute décomposition ultérieure.

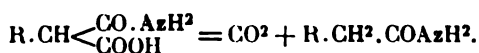


L'hydratation complète de l'acide cyanocérotique conduit à l'acide bibasique. Afin d'obtenir l'amide-acide intermédiaire entre les deux corps précédents, je dissous l'acide cyané obtenu dans un litre et demi d'alcool, dans lequel j'ai ajouté 15 grammes de potasse caustique.

Le liquide est soumis à l'ébullition en réfrigérant ascendant pendant douze heures. L'alcool évaporé laisse un résidu qui se dissout dans l'eau bouillante en donnant une solution fortement visqueuse, d'où l'on sépare l'acide organique par addition d'un acide minéral étendu. Après l'avoir lavé à l'eau, on le dissout dans l'alcool chaud. La dissolution alcoolique, versée dans l'éther ordinaire, donne immédiatement un précipité grenu d'amide-acide.

La faible solubilité de ce corps dans l'éther permet une purification rapide. Pur, il se décompose avant de fondre. Facilement soluble dans l'alcool chaud, en donnant par refroidissement un précipité gélatineux. Sa solubilité dans la benzine chaude est aussi grande, avec cet avantage que par refroidissement on obtient de très belles aiguilles groupées en faisceaux divergeant d'un même point. Avec un mélange d'alcool (1 p.) et d'éther de pétrole (5 p.), on obtient par refroidissement et évaporation de petites lamelles très nettes, ne présentant pas d'aiguilles au microscope. Fait rare pour les dérivés de l'acide cérotique.

Action de la chaleur. Production d'amide.



A 125°, avant toute fusion, le dégagement de CO² commence et au fur et à mesure que la décomposition a lieu le produit fond. La fusion est donc la conséquence de la décomposition. En d'autres termes, l'amide-acide est infusible, le produit fondu étant constitué par l'amide. La température est portée finalement à 150-160° et maintenue un quart d'heure après que tout dégagement de gaz a cessé. Le résidu est dissous dans l'alcool chaud et la solution versée dans une grande quantité d'éther ordinaire (15 fois). Il se sépare immédiatement une petite quantité d'amide-acide non transformée, plus insoluble que l'amide dans l'éther, puis après filtration et évaporation, celui-ci se dépose avec tous les caractères de l'amide préparée par l'ammoniaque et le chlorure cérotique. Fusion : 109-110°.

Conclusion. — L'acide amide, obtenu par hydratation incomplète de l'acide cyanocérotique, se dédouble avant toute fusion en CO² et amide cérotique, mais la décomposition n'est pas complète.

Ces résultats viennent confirmer ceux qui ont été obtenus avec l'acide cyané.

III. — *Acide bibasique* C²⁶H⁴⁸ < $\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$

Après avoir ainsi constaté la formation d'acide amidé et étudié ses produits de décomposition sous l'influence de la chaleur, j'ai continué l'hydratation dans les conditions indiquées, c'est-à-dire par une solution alcoolique de potasse (1 litre et quart d'alcool et 15 gr. de potasse). La solution est chauffée au bain-marie à reflux jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque. Le dégagement, d'abord lent, s'accroît vers la cinquantième heure et ne disparaît

qu'à la cent vingtième heure. Le précipité obtenu par refroidissement a un aspect très différent du cyanocérotate de potassium. Il est parfaitement blanc (la solution étant à peine colorée en jaune paille), mais au lieu d'être lourd et grenu, il est léger et floconneux. Il est reçu sur un filtre, lavé avec de l'alcool et essoré. Décomposé par de l'acide chlorhydrique au tiers, il fournit un acide qui absorbe de l'eau comme tous les autres dérivés de substitution de l'acide cérotique. Mais ce n'est pas un composé défini. J'ai essayé en vain de le purifier par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, la benzine, l'éther, ou dans des mélanges en proportions variables de ces différents dissolvants. J'ai toujours obtenu des précipités gélatineux formés de longues aiguilles fondant entre 75° et 80°.

L'acide acétique cristallisable employé par Hell m'a donné de meilleurs résultats, mais sans qu'il m'ait été possible d'élever le point de fusion au-dessus de 92°.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu que ce produit brut contenait de l'acide oxycérotique dont j'ai déjà signalé la présence en parlant de l'acide cyané, l'acide bibasique cherché et un peu d'acide cérotique provenant de l'action prolongée de la potasse sur le précédent. Pour séparer ces trois corps, j'ai fait une première précipitation par l'acétate de magnésium en solution étendue; j'ai obtenu immédiatement à l'ébullition un précipité A et une liqueur B.

Le précipité A contient l'acide oxycérotique et une grande partie de l'acide bibasique. Ce précipité, lavé à l'alcool bouillant, puis essoré et desséché, est décomposé par l'acide chlorhydrique au tiers.

N'ayant rien obtenu de net avec les dissolvants déjà signalés, je l'ai soumis à des précipitations fractionnées par l'acétate de baryum en solution alcoolique neutralisée par l'ammoniaque.

Produit	38 ^{gr} ,30
Alcool	100 ^{cc}

Pour chaque précipitation, on ajoute à la liqueur 0^{gr},15 d'acétate.

1^{re} précipitation (fusion de l'acide isolé)..... 86-87°

Dosage du baryum.

Matière	0 ^{gr} ,407	
CO ³ Ba.....	0,097	
	Trouvé.	Calculé pour (C ²⁵ H ⁴⁶ O ²) ² Ba.
Ba 0/0.....	16.56	14.71

Ce premier précipité est donc formé en grande partie d'oxycérotate :

2 ^e précipitation (Ba 0/0).....	20.6
6 ^e précipitation (Ba 0/0).....	23.6
	Calculé
	pour $C^{18}H^{34} \begin{smallmatrix} CO^H \\ CO^H \end{smallmatrix} Ba.$
Ba 0/0.....	24.42

L'acide isolé de ce précipité commence à fondre à 112°. La fusion est complète à 114°.

Analyse élémentaire.

Acide isolé de la fraction 5, desséché avec précaution.

Matière.....	0,172 ^{gr}
CO ²	0,462
H ² O.....	0,188

		Calculé pour	
		$C^{18}H^{34} \begin{smallmatrix} CO^H \\ CO^H \end{smallmatrix}$	$C^{18}H^{34} \begin{smallmatrix} CO^H \\ CO^H \end{smallmatrix}$
C 0/0.....	Trouvé. 73.26	73.64	73.24
H 0/0.....	12.14	11.82	11.74

Ces précipitations fractionnées montrent bien que le produit obtenu contenait de l'acide oxycérotique, qui abaisse la teneur en baryum des premiers précipités. L'acide bibasique, séparé en présence de l'eau, est en petits grains assez durs retenant peu d'eau. Sa réaction acide est énergique. Les parcelles humides mises en contact avec le papier de tournesol le colorent en rouge net. Il en est de même pour la teinture de tournesol en solution alcoolique. L'acide cérotique ne donne qu'une coloration rouge vineux. Cependant, quand on compare cette action de l'acide bibasique à celle de l'acide oxalique, on reconnaît que la coloration rouge n'est pas franchement pelure d'oignon ; elle présente une teinte légèrement bleu violacé. Il n'en est pas moins intéressant de rencontrer des propriétés acides aussi énergiques dans un corps dont le poids moléculaire est aussi élevé. Ce fait, rapproché de la combinaison facile de l'acide cérotique avec la chaux éteinte à la température du bain-marie, paraît indiquer que la fonction acide garde son énergie, malgré la grande élévation du poids moléculaire.

Je me réserve de faire de cette question une étude spéciale.

La *liqueur* B contient de l'acide bibasique et un peu d'acide cérotique. Après évaporation de l'alcool, on isole ces acides par action d'un acide minéral étendu, puis on les fait cristalliser dans

l'alcool et la benzine, afin de les débarrasser de l'eau absorbée pendant les lavages.

Action de la chaleur $R.CH \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} = CO^2 + R.CH^2.CO^2H. —$

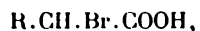
Ce mélange sec, soumis à l'action de la chaleur, commence à se décomposer au-dessous de 120°. Le gaz formé est de l'acide carbonique, dont le dégagement devient surtout rapide entre 130° et 150°. On élève finalement la température à 200° qu'on maintient jusqu'à cessation complète de tout dégagement.

Le résidu de cette opération est de l'acide cérotique. En effet, additionné en solution alcoolique bouillante (400^{cc}) d'acétate de magnésie en excès, il ne donne pas de précipité à l'ébullition.

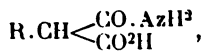
Le précipité se forme par refroidissement et ne se redissout pas quand on porte de nouveau la liqueur à l'ébullition.

L'acide isolé par l'acide sulfurique au 1/10 n'absorbe pas d'eau ; il vient former au-dessus de celle-ci, à l'ébullition, une couche huileuse parfaitement transparente. Il fond à 77°. Ce sont là les caractères de l'acide cérotique. On peut donc conclure que l'acide bibasique est le plus facilement décomposable de tous les dérivés cérotiques. Dès 120°, il se dédouble en CO² et acide cérotique qui, d'ailleurs, se forme en petite quantité sous l'influence prolongée de la potasse alcoolique bouillante.

La décomposition facile et régulière, sous l'influence de la chaleur, des trois dérivés que nous venons d'étudier, les rapproche nettement des dérivés maloniques. Elle vient confirmer cette opinion que la substitution primitive du brome a eu lieu en position α par rapport à la fonction acide, le départ de CO² pour les trois derniers dérivés donnant naissance au cérotonitrile, à la cérotamide et à l'acide cérotique.



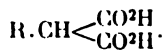
Acide monobromé.



Acide amidé.

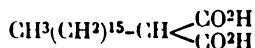


Acide cyané.



Acide bibasique.

Une nouvelle preuve, plus indirecte, résulte de l'analogie entre ces dérivés cérotiques et ceux que C. Hell et Sadomsky ont obtenu avec l'acide stéarique. Or, ces auteurs ont montré que l'acide bibasique dérivé de l'acide stéarique était identique à l'acide hexadécylmalonique



obtenu par Guthzeit (1) en faisant réagir l'iodure de cétyle sur l'éther malonique en présence du sodium, et dont la constitution est certaine. On peut déduire de ces comparaisons que les dérivés cérotiques ont aussi des formules dans lesquelles les deux groupements fonctionnels sont voisins l'un de l'autre.

N° 78. — Comparaison entre les dérivés des acides des cires et les dérivés des acides des graisses ; par M. T. MARIE.

La comparaison entre les dérivés fournis par les acides cérotique et mélissique et par les acides des graisses, vient confirmer la conclusion, tirée de l'étude des produits d'oxydation, que ces deux acides, extraits des cires, possèdent la même constitution et, par suite, sont les vrais homologues des acides palmitique, stéarique, etc., extraits des graisses.

En effet :

1° Les mêmes méthodes de préparation sont applicables aux acides des deux origines. Je n'ai jamais remarqué de différence sensible même avec l'acide mélissique ;

2° La variation des propriétés physiques est bien en rapport avec l'augmentation du poids moléculaire.

Les deux propriétés physiques les plus comparables, parmi celles que j'ai étudiées, sont la solubilité et le point de fusion.

La variation de la solubilité paraît des plus régulières et tout à fait en rapport avec le poids moléculaire.

Quant aux points de fusion, ils fournissent les mêmes conclusions, ainsi que le montre le tableau comparatif suivant :

TABLEAU

(1) GUTHZEIT, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 206, p. 357.

Tableau comparatif des points de fusion.

basés.	Acide myristique.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide oléique.	Acide mélinique.
Glycérides de synthèse... { Mono. Di. Tri.	" " "	58° 59 60	61° 58 71	78-9/ 79,5 76,5-77°	94-5 98 99 80
Chlorure d'acide	-1°	12	52	47	116
Amide.....	102	108-107°	108,5-109°	109	70
Nitrile.....	19	34	41	58	"
Carbure saturé.....	4,5	18	26	53,5-54°	79,5
Monobromé.....	31	51,5-53°	60	66,5	65
Éther éthylique du précédent.....	"	liquide	35-30°	46,5	47
Bibromé.....	"	29	27	30	(par substitution)
Acide alcool.....	51-51°5	(par addition de Br ² sur acide hypogélique)	(par addition de Br ² sur acide élaïque)	(par substitution)	(par substitution)
— amine	933	82-83°	84-85°	86,5	97,5
— cyané.....	"	"	931-932°	915	905
— amide.....	"	75-76°	82,5	88	"
— bibasique.....	"	Se décompose à 130-140°	Se décompose à 130	Se décompose à 125	"
	"	117-118	121,5-122°	112-114°	"
	"	Se décompose à 150-160°		Se décompose à 120	

obtenu par Guthzeit (1) en faisant réagir l'iodure de cétyle sur l'éther malonique en présence du sodium, et dont la constitution est certaine. On peut déduire de ces comparaisons que les dérivés cérotiques ont aussi des formules dans lesquelles les deux groupements fonctionnels sont voisins l'un de l'autre.

N° 78. — Comparaison entre les dérivés des acides des cires et les dérivés des acides des graisses ; par M. T. MARIE.

La comparaison entre les dérivés fournis par les acides cérotique et mélissique et par les acides des graisses, vient confirmer la conclusion, tirée de l'étude des produits d'oxydation, que ces deux acides, extraits des cires, possèdent la même constitution et, par suite, sont les vrais homologues des acides palmitique, stéarique, etc., extraits des graisses.

En effet :

1° Les mêmes méthodes de préparation sont applicables aux acides des deux origines. Je n'ai jamais remarqué de différence sensible même avec l'acide mélissique ;

2° La variation des propriétés physiques est bien en rapport avec l'augmentation du poids moléculaire.

Les deux propriétés physiques les plus comparables, parmi celles que j'ai étudiées, sont la solubilité et le point de fusion.

La variation de la solubilité paraît des plus régulières et tout à fait en rapport avec le poids moléculaire.

Quant aux points de fusion, ils fournissent les mêmes conclusions, ainsi que le montre le tableau comparatif suivant :

TABLEAU

(1) GUTHZEIT, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 206, p. 357.

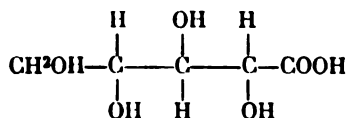
Tableau comparatif des points de fusion.

Subst.	Acide myristique.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide oléique.	Acide mélaïque.
Glycérides de synthèse. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mono.} \\ \text{Di.} \\ \text{Tri.} \end{array} \right.$					
		58°	61°	70-71°	91-5
		59	58	70,5	98
		60	71	76,5-77°	99
		12	92	47	60
Chlorure d'acide.....		108-107°	108,5-109°	109	116
Amide.....	102	31	41	58	70
Nitrile.....	19	18	26	53,5-54°	>
Carbure saturé.....	4,5		60	66,5	79,5
Monobromé.....	31	51,5-53°	35-30°	46,5	65
Ether éthylique du précédent.....	>	liquide			
Bibromé.....	>	20	27	20	47
		(par addition de Br ² sur acide hypogélique)	(par addition de Br ² sur acide oléique)	(par substitution)	(par substitution)
Acide alcool.....	51-51°5	82-83°	84-85°	86,5	97,5
— amine.....	253	>	221-222°	915	205
— cyané.....	>	75-76°	83,5	88	>
— amide.....	>	Se décompose à 130-140°	Se décompose à 120	Se décompose à 125	>
— bibasique.....	>	117-118	121,5-122°	112-114°	>
		Se décompose à 150-160°		Se décompose à 120	

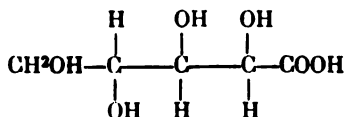
N° 79. — Observations sur quelques nouveaux dérivés de la série des pentoses: l'acide lixonique et la lixite; par G. BERTRAND.

Les belles recherches de Em. Fischer ont montré que tout acide monobasique correspondant à un glucose est susceptible d'être transformé, par chauffage avec la pyridine ou la quinoléine, en un isomère stéréo-chimique; de plus, que cet isomère diffère du premier par la transposition réciproque de l'oxhydride et de l'hydrogène qui sont fixés à l'atome de carbone le plus voisin du carboxyle.

C'est ainsi que l'acide xylonique, dérivé du xylose ou sucre de bois,



doit donner un acide ayant pour formule



A ce nouvel acide, ou acide lixonique, correspond l'un des quatre pentoses encore inconnus que laisse prévoir la théorie.

En pratique, la transformation d'un des acides en l'autre étant limitée, il faut, une fois la réaction accomplie, séparer les deux acides. Cela n'est guère possible dans le cas des acides xylonique et lixonique qu'en utilisant la faible solubilité du xylonobromure de cadmium, combinaison caractéristique dont j'ai donné antérieurement le mode d'obtention et les propriétés (1). Il suffit d'ajouter à la solution des sels cadmiques une certaine quantité de bromure de cadmium et un volume d'alcool: la séparation est quantitative et tout le lixonate de cadmium reste dans l'eau-mère du xylonobromure.

J'avais réussi, grâce à cette méthode, à préparer l'acide lixonique et quelques-unes de ses combinaisons; je l'avais même converti, par réduction de sa lactone, en lixose, puis en lixite, lorsque

(1) *Le xylose*, thèse de l'École de pharmacie de Paris, 1894. Voir aussi *Bull. Soc. chim.* (3), t. 5, p. 554 et t. 7, p. 419.

j'ai lu, dans le dernier numéro des *Berichte*, un article de MM. Em. Fischer et O. Bromberg sur le même sujet (1). Je puis donc déclarer seulement qu'en général mes expériences sont d'accord avec celles de ces savants et je me bornerai à quelques observations.

L'hydrazide lixonique n'est pas anhydre, mais cristallise en lamelles brillantes et incolores avec 2 molécules d'eau. Aussi n'y ai-je trouvé, après dessiccation dans le vide, sur l'acide sulfurique, que 9,63 0/0 d'azote au lieu de 10,94 contenus dans le corps anhydre. Le calcul donne 9,59 pour $C^{11}H^{16}O^5Az^2 + 2H^2O$. Quand on maintient l'hydrazide à $+110^\circ$, elle perd très rapidement son eau de cristallisation.

	Trouvé.	Calculé.
H ² O 0/0.....	12.50	12.52

L'hydrate fond assez nettement, au bloc Maquenne, vers 142° et le corps anhydre vers $148-149^\circ$.

Cette combinaison différencie positivement l'acide lixonique de son isomère, l'acide xylonique, avec lequel je n'ai pu obtenir d'hydrazide cristallisée (probablement à cause de son extrême solubilité).

MM. Fischer et Bromberg signalent le lixonate de brucine comme cristallisable et très soluble dans l'eau. J'en puis dire autant des sels de strychnine, de quinidine, de strontium et de baryum; les sels de plomb, de zinc et de calcium, au contraire, n'ont pas cristallisé.

J'ajouterai qu'en poussant l'hydrogénation du lixose par l'amalgame de sodium jusqu'à disparition du pouvoir réducteur, j'ai obtenu la lixite sous la forme d'un sirop faiblement coloré, ne contenant que peu de cendres. Ce sirop, placé dans les conditions où la xylite m'avait si aisément donné un acétal, a refusé de se combiner avec l'aldéhyde benzoïque; à cet égard, la lixite se comporterait donc comme l'arabite.

Enfin, comme dans certains cas, il pourrait être utile de répéter ces expériences, j'indiquerai le moyen de préparer économiquement l'acide xylonique, à partir des mélasses d'où on a déjà retiré le sucre de bois cristallisé. Ces mélasses, très abondantes, sont, en effet, saturées de xylose; au lieu de les jeter, on les traite de la manière suivante :

Un kilogramme de mélasse (contenant environ 800 grammes de

(1) Numéro du 23 mars 1896, p. 531 (*Ueber eine neue Pentonsäure und Pentose*).

matière desséchée dans le vide) est étendu d'un à 2 volumes d'eau et précipité par 200 centimètres cubes de sous-acétate de plomb. Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, est amené à 4 litres. On y verse, par portions, en agitant chaque fois jusqu'à dissolution complète, un kilogramme de brome. Il est utile de refroidir le mélange, surtout au début. Quant tout le brome est dissous, on abandonne trente-six à quarante-huit heures; on décante le liquide pour séparer un précipité résinoïde, puis on chasse l'excès de réactif en faisant bouillir dans un courant de vapeur. Aussitôt que ce résultat est atteint, on ajoute un kilogramme de carbonate de plomb. Le bromure qui se précipite est séparé après refroidissement; on enlève le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré et l'on termine la saturation en faisant bouillir une demi-heure avec du carbonate de cadmium. La liqueur se colore beaucoup; on la filtre et on l'amène par évaporation au poids de 3 kilogrammes environ. A ce moment, qu'il y ait ou non cristallisation, on verse peu à peu, à chaud, et en remuant, à peu près un volume d'alcool. Le tout se prend en bouillie cristalline. Le xylonobromure est essoré, lavé à l'alcool à 50 0/0 et recristallisé dans l'eau chaude. On peut en obtenir ainsi jusqu'à 40 0/0 du poids de la mélasse employée.

Pour retirer l'acide de son sel double, on dissout 100 grammes, par exemple, de xylonobromure dans un litre d'eau chaude (une partie de sel se dissout dans 7 1/2 à 8 parties d'eau bouillante) et l'on sature du gaz sulfhydrique. En opérant cette précipitation à chaud (60-70°), le sulfure de cadmium est très bien retenu par le filtre; le liquide qui passe est débarrassé de l'hydrogène sulfuré par évaporation, puis on y ajoute assez de carbonate de plomb pour saturer l'acide bromhydrique (calculé 35^{gr},5). Après refroidissement, on filtre à la trompe. Ce qui reste de brome dissous est éliminé par addition d'hydrate d'argent. Finalement on précipite l'excès de Pb et d'argent par H²S. La liqueur contient théoriquement 44^{gr},3 d'acide xylonique.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum).

N° 80. — Action du gaz chlorhydrique sur le licaréol, le licarhodol et le lémonol; rapports entre ces trois alcools; par MM. Ph. BARBIER et L. BOUVEAULT.

Une note de M. Reychler sur le chlorure de géranyle, récemment parue dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 15, p. 364),

nous oblige à publier dès maintenant les résultats de nos recherches sur le même sujet.

Le lémonol que nous avons employé provenait de l'essence d'*Andropogon Schoenanthus*; il bouillait à 116° sous 10 millimètres. Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, il l'absorbe abondamment en s'échauffant et en brunissant, en même temps qu'il se sépare une certaine quantité d'eau. Après saturation complète, le produit a été lavé à l'eau à plusieurs reprises, puis neutralisé par un lavage à l'eau alcaline et soumis à une série de rectifications dans le vide.

Nous avons ainsi obtenu la presque totalité du produit passant à 120-125° sous 10 millimètres, sous forme d'un liquide huileux, incolore, de densité 1,0569, répondant à la formule $C^{10}H^{18}Cl^2$. Des dosages de chlore effectués sur des échantillons distincts nous ont donné :

Cl 0,0..... 31.97 31.94 et 31.83

la théorie exige 33,9; il nous a été impossible d'atteindre le chiffre théorique. Ces résultats imparfaits montrent que ce produit est un mélange de $C^{10}H^{18}Cl^2$, mélangé de lémonol inaltéré, qui n'a pu en être séparé à cause de la proximité des points d'ébullition (moins de 10°). Il ne contient pas de chlorure de lémonyne $C^{10}H^{17}Cl$, qui bouillirait beaucoup plus bas et qu'il serait facile d'isoler.

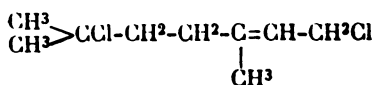
Ce lémonol dichlorhydrique, traité à l'ébullition pendant une heure par une dissolution acétique d'acétate de potassium fondu, perd tout son chlore. Le produit résultant de ce traitement, soumis à la distillation, se partage nettement en deux portions :

1° Un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$ bouillant à 170-180°, qui semble un mélange de divers terpènes tétratômiques ;

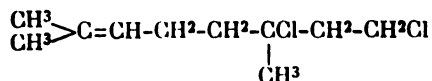
2° Une deuxième partie constituée par l'éther acétique du lémonol $C^{10}H^{17}O(C^2H^3O)$ qui, par saponification, régénère un lémonol très pur, complètement inactif et bouillant à 114-116° sous 10 millimètres.

Cette réaction montre nettement que la réaction du gaz chlorhydrique sur le lémonol engendre deux dérivés dichlorhydriques isomères.

Le premier résulte de la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur l'éther chlorhydrique du lémonol; il répond à l'une des deux formules

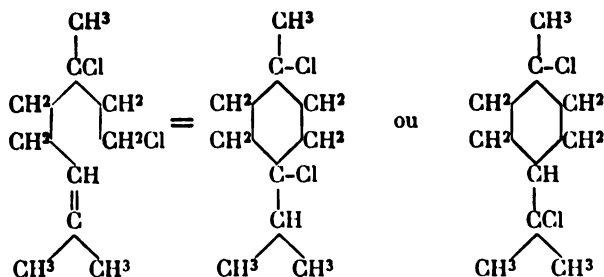


ou plutôt :



C'est lui qui, sous l'influence de l'acétate de potassium régénère l'acétate de lémonol.

Le second provient, soit de la fixation d'acide chlorhydrique sur le terpène provenant de la déshydratation du lémonol, soit de l'isomérisation du précédent par l'acide chlorhydrique aqueux



l'action de l'acétate de potassium le transforme en un mélange de terpènes tétratômiques.

Cette manière d'interpréter la réaction conduit à une vérification. On voit que, si l'interprétation ci-dessus est exacte, le composé $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Cl}^2$ est formé d'un dichlorhydrate de terpène, corps saturé, et d'un chlorhydrate d'éther chlorhydrique isomère, contenant encore une liaison éthylnique, capable de fixer une molécule de brome.

Nous avons, en effet, constaté, à l'aide d'une solution acétique titrée de brome, que le mélange $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Cl}^2$ renferme environ moitié de composé non saturé. Les rapports du terpène et de l'acétate de lémonyne, obtenus dans l'action de l'acétate de potassium, correspondent également à ce résultat.

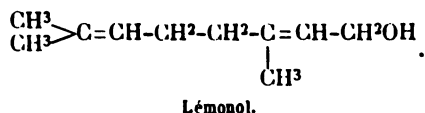
Le licaréol, saturé dans les mêmes conditions que son isomère, fournit un produit identique, qu'il est facile de transformer en acétate de lémonol, puis en lémonol absolument identique à celui fourni par les expériences citées plus haut. Ce procédé est actuellement le seul qui permette de passer directement du licaréol au lémonol.

On peut réaliser ce passage indirectement en se servant du licarhodol, produit d'isomérisation du licaréol sous l'influence de l'anhydride acétique à haute température. En saturant cet alcool d'acide chlorhydrique, on obtient encore le même mélange chloré.

Cette expérience a déjà été faite par M. Bouchardat (*C. R.*, t. 116, p. 1255) sur un licarhodol provenant de l'isomérisation du licaréol de l'essence de lavande. Ce savant a également annoncé, mais sans le démontrer, que le produit obtenu était un mélange d'un chlorhydrate de terpène tétratomique (terpilène) et d'un dichlorhydrate non saturé.

Nous profitons de cette occasion pour insister sur l'existence contestée de l'espèce chimique *licarhodol*. Cet alcool est actif et de sens contraire au licaréol qui lui a donné naissance, ce qui montre bien que son activité ne peut être due à une impureté. Bien plus, le licarhodol, traité par l'acide sulfurique étendu, donne naissance à un terpène à peine moins actif que le licarène; le lémonol, au contraire, fournit, dans les mêmes conditions, un terpène complètement inactif.

On ne peut pas admettre non plus que le lémonol soit le racémique du licarhodol, puisque, comme nous l'avons récemment démontré (*C. R.*, t. 122, p. 393), le lémonol est un alcool inactif par constitution, ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique



Le licaréol et le licarhodol sont donc deux alcools actifs, faciles à transformer en lémonol, mais possédant des formules de constitution différentes de la sienne et différentes entre elles.

N° 81. — Méthode pour la recherche des falsifications des essences végétales; par Em. GOSSART.

Je me propose d'expliquer et de démontrer, en l'appliquant aux falsifications les plus classiques des essences végétales, le principe fondamental d'une nouvelle méthode d'analyse que j'ai formulé à la fin d'un mémoire antérieur, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, en mars 1895 (1).

PRINCIPE FONDAMENTAL. — Deux mélanges liquides, semblables qualitativement, mais différents quantitativement, roulent l'un sur l'autre quand ils se rapprochent de l'identité de composition, mais font le plongeon l'un dans l'autre quand ils s'éloignent suffisam-

(1) GOSSART (Émile), *Caléfaction et capillarité*.

ment de cette identité et la ligne de démarcation très précise (marquée d'ailleurs par un phénomène limite, l'alternance des plongeons et des roulements) se prête à l'analyse de l'un des liquides par l'autre.

J'ai désigné ce mode d'analyse du nom d'homéotropie (par roulement du semblable sur le semblable), et déjà, avant cette application aux essences, j'ai eu l'extrême joie de voir le fait et le mot lui-même bien accueillis dans plusieurs recueils scientifiques et par des chimistes éminents.

Pour justifier ce principe, en préciser la portée, fixer la sensibilité de la méthode et indiquer les précautions opératoires, je développerai complètement d'abord un premier exemple, l'examen des conditions de roulements et de plongeons des mélanges divers d'essence de térébenthine et d'essence de pétrole.

Ces liquides ont été choisis, pour un tableau figuratif complet du principe, à cause de leur bas prix et, dans ce cas comme dans tous ceux qui suivront, j'ai toujours essayé 10 gouttes et noté le nombre des roulements.

Ce nombre est inscrit au point qui figure l'expérience, c'est-à-dire au point dont l'ordonnée représente le nombre de centièmes de l'impureté pétrole dans la goutte d'épreuve et l'abscisse, le nombre de centièmes de l'impureté pétrole dans le liquide d'essai du vase.

*Falsification de l'essence de térébenthine par l'essence de pétrole
($d=0,715$).*

(L'essence de pétrole, à cause de sa très grande volatilité, est un de ces liquides exceptionnels qui roule mal sur lui-même à la température ordinaire. Son mélange à plus de 65 0/0 à l'essence de térébenthine empêche aussi, comme on le voit, cette dernière de rouler.)

La simple inspection de ce tableau d'expériences montre que la recherche d'une telle falsification, si elle se rencontrait dans la pratique, serait nette et précise.

En effet, l'ensemble des compositions semblables à roulements complets s'écarte peu des compositions identiques, ou bien la bande des roulements de part et d'autre de la bissectrice des axes est étroite : si une goutte d'essence de térébenthine à 20 0/0 d'essence de pétrole, par exemple, roule sur une essence suspecte, on peut affirmer que cette dernière renferme de 18 à 22 0/0 d'essence de pétrole.

Mais cet avantage est secondaire et ne se rencontre pas toujours. Ce qui est plus important, c'est que la suite des compositions à roulement limite offre un passage brusque de 0 à 10, c'est-à-dire une ligne d'analyse peu épaisse, un gradient élevé, une pente raide de démarcation : on voit que la goutte d'essence de térébenthine à 20 0/0 de pétrole caractérise nettement, par son roulement limite de 4 à 6 gouttes, 17 0/0 d'impuretés dans le vase, car elle plonge toujours dans 16 0/0 et roule toujours sur 18 0/0.

D'autre part, ce qu'il y a de plus simple pour la pratique, c'est évidemment de n'avoir qu'un liquide d'épreuve pour chaque falsification ; on constate ici que la goutte d'essence de térébenthine à 3 0/0 d'essence de pétrole plonge toujours dans l'essence pure, roule à la limite sur 1 0/0 de pétrole et roule complètement sur 2 0/0 et plus, jusqu'à 7 0/0 ; par conséquent elle caractérise nettement un centième d'impureté.

Ainsi, la goutte d'essence de térébenthine à 3 0/0 de pétrole serait ici *notre goutte d'épreuve, parce que c'est la moins impure parmi toutes celles qui plongent fatalement dans l'essence pure*, et que c'est elle par conséquent qui pourra révéler, par un caractère positif :

1° La présence des plus petites traces d'impureté dans le liquide d'essai par ses roulements ;

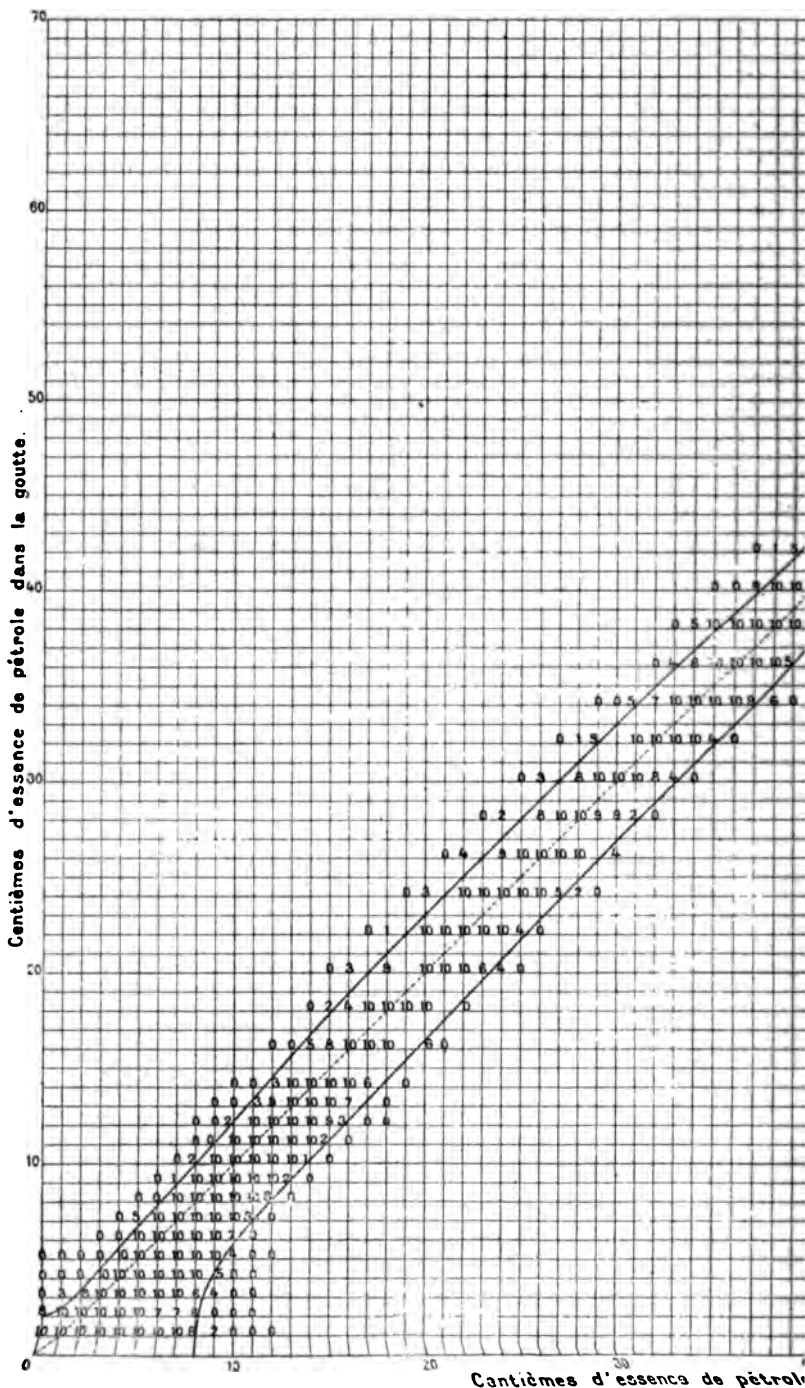
2° Le nombre x de centièmes de cette impureté dans le liquide suspect, si nous diluons ce liquide x fois par de l'essence de térébenthine pure, jusqu'à ce que nous obtenions les roulements limite.

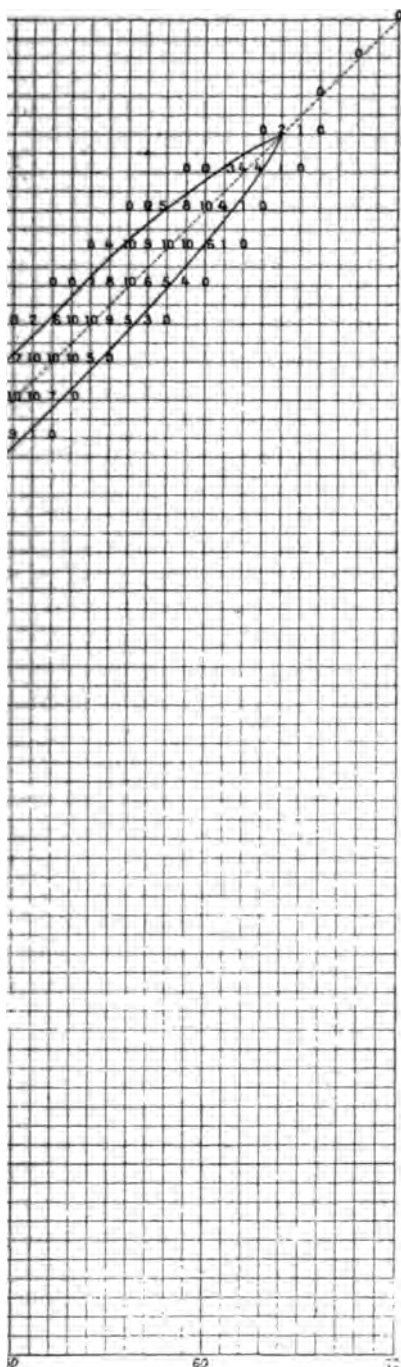
Aussi, dans toutes les applications ultérieures aux essences chères, pour économie de temps et d'argent, nous n'avons pas eu à déterminer toutes les frontières de la bande des roulements, mais seulement la portion inférieure de la branche de gauche, et, même de tous les points de ces portions de courbes, on peut évidemment n'utiliser qu'un seul.

Il suffit de connaître la composition de la goutte d'épreuve la moins impure qui est capable de toujours plonger dans le liquide pur, mais qui, inversement, donne des roulements limite (4,5,6) sur une dose très faible et bien déterminée d'impureté, un centième, ou un cinquantième, dans le liquide d'essai.

On voit enfin que l'analyse sera très précise quand le gradient de la courbe d'analyse sera élevé, c'est-à-dire quand, de part et d'autre de cette courbe, on passe le plus vite possible des roulements complets aux plongeons complets et brutaux.

On voit encore qu'il y a avantage à ce que la courbe d'analyse ait un grand coefficient angulaire, parce qu'alors des différences,





même notables, de composition dans les gouttes d'épreuve que l'on confectionne correspondent à de moindres variations pour le liquide d'essai, c'est-à-dire celui du vase.

Caractères de la méthode homéotrope.

Simplicité de la méthode.

— Cette méthode est, on le voit, fort simple en principe, puisque chaque impureté est à elle-même son propre réactif. Vous voulez savoir si un liquide d'une certaine valeur, que j'appellerai *liquide principal*, contient une certaine quantité d'un autre liquide que j'appellerai *l'impureté*, vous faites une petite fiole (pour gouttes) d'un réactif formé par ce même liquide principal (acheté pur ou à peu près) et par une dose convenable de l'impureté (dose que j'indiquerai dans chaque cas, dose suffisante pour faire plonger fatalement les gouttes dans le liquide principal pur.)

Cette dose sera toujours inscrite sur les tableaux, au sommet de l'angle aigu que fait la courbe d'analyse avec l'axe des ordonnées.

La courbe d'analyse est elle-même la frontière gauche de la bande des roulements. Je n'en donnerai plus, en général, que la branche initiale.

Nous donnons à la fin du mémoire :

1° Un tableau général de ces courbes d'analyse;

2° Un tableau plus succinct encore de ces gouttes d'analyse, lesquelles suffisent souvent dans la pratique.

Connaissant ce réactif, ce chiffre si vous voulez (3 0/0 pour le pétrole dans la térébenthine), il vous permet le dosage.

En diluant 1 centimètre cube du liquide d'essai, par exemple, dans du liquide pur de même nature, jusqu'à obtenir le roulement limite des gouttes-réactif, les p centimètres cubes auxquels vous arriverez vous feront connaître, dans chaque cas, le nombre de centièmes, de cinquantièmes ou de vingtièmes de l'impureté cherchée.

Sûreté de la méthode. — Pour prouver qu'elle est sûre pratiquement, je me permettrai de dire comment a été tracée la courbe ci-contre, qui vient de me servir de démonstration.

J'avais choisi, pour cet exemple général, deux liquides bon marché, qu'on trouve dans toutes les épiceries et qui pouvaient être sacrifiés en grande quantité.

Après avoir déterminé moi-même quelques portions de la courbe d'analyse, j'ai fait cent mélanges des deux essences croissant régulièrement par centièmes.

Je les ai donnés, par groupes pris au hasard, à mon garçon de laboratoire, en le chargeant d'inscrire brutalement les résultats obtenus et le laissant souvent dans l'ignorance de la composition des flacons.

Ce sont les résultats de ces feuilles d'analyse isolées qui, rassemblées sur ce tableau, ont fourni la bande régulière de roulements qu'on y voit, sans qu'aucun cas de roulement se soit produit dans toute l'immense plage ambiante. J'ai vérifié d'ailleurs ensuite les bords avec soin, sans avoir eu de corrections à faire.

C'était là, avec une économie de temps, une bonne preuve de la sécurité de cette méthode d'analyse, de la facilité avec laquelle elle peut être exécutée par tout le monde, de l'exactitude brutale des résultats qu'elle fournit, et c'était une réponse anticipée à ceux qui l'accuseraient d'exiger une certaine délicatesse d'exécution.

A propos de la délicatesse d'exécution, je ferai remarquer, du reste, que le matelas de vapeur fonctionne en réalité comme une véritable balance, avec les avantages et les inconvénients d'une balance, suivant la sensibilité qu'on veut avoir.

Tout le monde se sert de la balance, et cependant tout le monde ne sait pas peser au dixième de milligramme. De même, en prenant les gouttes suffisamment chargées d'impureté (que j'indiquerai

seules dans une règle finale pour chaque cas et que je rassemblerai dans un tableau d'ensemble), on pourra faire des dosages un peu plus grossiers, mais de certitude absolue et n'exigeant de l'opérateur aucun soin particulier, aucune habileté.

Ainsi, des gouttes de térébenthine à 4, 5, 6 0/0 d'essence de pétrole, plongeraient, envers et contre tous, dans la térébenthine pure, rouleraient, envers et contre tous, sur une essence chargée de 3 à 8 0/0 de pétrole et indiqueraient par conséquent, sous leurs roulements, la présence absolument sûre de ce pétrole, sans lequel on n'aurait que des plongeons.

Il y a lieu, au contraire, d'indiquer l'appareil et les précautions à employer pour avoir la plus grande sensibilité possible, avec des résultats constants.

Sensibilité de la méthode.

1° *Appareil.* — L'appareil dont je me sers est une petite coupe en verre, moulé par pression, dont les parois verticales, un peu convexes en dedans, se raccordent aux extrémités suivant un angle d'environ 30°.

En voici la section droite exacte (*fig. 1*) et la perspective (*fig. 2*).

La section droite est formée par des arcs d'hyperbole équilatère; tandis qu'entre deux parois planes, la ligne de plus grande pente du liquide versé dans la cuvette serait une hyperbole équilatère (expérience d'Hawksbec), inversement dans cette coupe (homéotrope), la surface libre du liquide forme une pente plane sur laquelle les gouttes tombent toujours dans les mêmes conditions, quel que soit le point de chute.

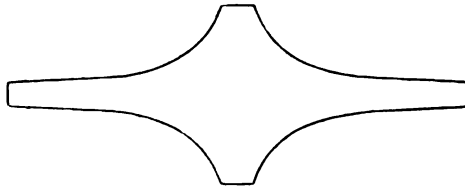


Fig. 1.

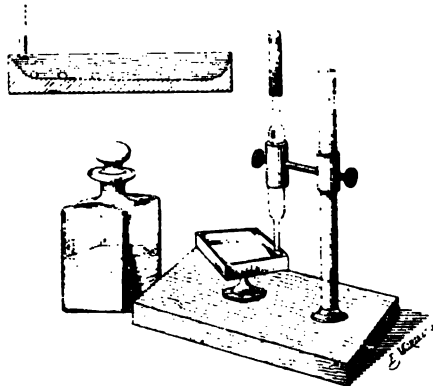


Fig. 2.

Pour que les gouttes tombent toujours de la même hauteur et sans secousse sur cette large pente, je me sers d'un compte-gouttes à coiffe de caoutchouc qu'on fixe verticalement dans son support à base stable en ardoise. Le compte-gouttes a un orifice de 2^{mm},5 de diamètre extérieur. En ayant soin de frotter le tube du compte-gouttes d'un peu de savon, la coiffe de caoutchouc glisse très facilement et l'on peut faire tomber les gouttes sans secousse, par un léger mouvement des doigts (mouvement à vis descendant), ou maintenir le liquide suspendu par un mouvement de vis ascendant, qui introduit une bulle d'air préservatrice dans le bec.

Une pipette de remplissage, de 3 centimètres cubes environ de capacité, jaugée à un seul trait, permet, en versant toujours le même contenu dans la coupe et en ayant amené une fois pour toute le bec du compte-gouttes à la hauteur des bords de la cuvette, d'avoir toujours la même hauteur de chute de 1 millimètre environ.

Pour qu'il en soit ainsi et pour que les gouttes ne s'écrasent pas contre les parois, on place de plus ce bec au-dessus de la grande ligne médiane de la coupe et à peu près en face d'un trait de repère qui y est tracé.

Les autres pièces accessoires qui complètent le matériel bien peu encombrant, pour ce genre d'analyse, sont :

Un petit flacon de 2 à 3 centimètres cubes, pour amorcer le compte-gouttes.

Une éprouvette divisée en centimètres cubes.

Une pipette de 2 centimètres cubes, divisée en 20 divisions de 1 dixième de centimètre cube chacune, et enfin une pipette de 20, 10 ou 5 centimètres cubes, jaugée à 2 traits pour la confection des réactifs.

2° Précautions opératoires. — Après avoir fait rouler goutte à goutte des décalitres de liquides, essences ou autres, depuis plusieurs années, les conditions nécessaires et suffisantes pour obtenir des résultats constants et exacts me paraissent être simplement les trois suivantes :

1° Le compte-gouttes, la coupe et même le petit flacon à réactifs doivent être lavés, avant chaque expérience, avec les liquides employés.

Il est clair que, s'il reste dans la cuvette les moindres traces du liquide antérieur, elles se logeront à l'angle de la coupe et altéreront la composition du ménisque.

Je remplis donc la coupe à pleins bords, avec le liquide d'essai que je reverse du reste dans son flacon, quand il a de la valeur, et

je fais ensuite le remplissage définitif avec la pipette *ad hoc*. Quant au compte-gouttes, il se lave bien facilement dans le petit flacon d'amorçement, par pression de la poire de caoutchouc.

2° Pour certains liquides de roulement délicat, c'est-à-dire dont le matelas de vapeur est juste à sa limite de force, les moindres poussières, mais aussi les moindres bulles d'air, qui s'accumulent sur la surface libre, font que la goutte s'écrase au lieu de s'élancer, ou bien s'arrête dans sa course.

J'évite cette cause d'erreur en balayant en quelque sorte la surface de roulement par des gouttes roulantes, dans le remplissage même de la cuve, c'est-à-dire que je laisse tomber goutte à goutte sur le ménisque la dernière partie du contenu de la pipette de remplissage, m'amusant au préalable en quelque sorte à faire rouler le liquide essayé sur lui-même.

3° Il importe enfin de ne pas hâter les chutes successives, d'y mettre un intervalle de dix secondes environ, voire même dans le cas des faibles gradients un intervalle de trente secondes.

D'abord dans une succession trop rapide, une goutte pourrait tomber sur une ondulation du ménisque et fournir ainsi un plongeon accidentel ; d'autre part, à cause de la diffusion plus ou moins lente de la goutte dans le vase, une première goutte peut vernir en quelque sorte le chemin de glissement à la suivante, qui roule alors sur une trace de sa propre matière, au lieu de plonger dans un liquide différent. On aurait ainsi au contraire des roulements accidentels.

Généralité de la méthode.

Objet du présent travail. — J'espère enfin démontrer, dans le courant même de ce mémoire, que cette méthode d'analyse a un caractère très général.

Je l'ai appliqué ici à dix-huit essences végétales, que je n'ai pas choisies arbitrairement, mais en m'imposant l'étude de celles que les traités spéciaux ou les ingénieurs-chimistes compétents m'ont indiquées comme les plus importantes commercialement en droguerie et pharmacie, comme les plus fréquemment atteintes par la fraude, et surtout comme soumises à des falsifications ou altérations difficiles et même souvent jusqu'ici impossibles à constater et *a fortiori* impossibles à mesurer.

J'ai traité une trentaine de falsifications ou altérations, nombre qui ne limite pas l'application de ce procédé, mais auquel j'ai bien été forcé de limiter mes dépenses de temps et d'argent.

Les essences végétales étant en général des mélanges assez

complexes d'hydrocarbures d'une part, et d'autre part de substances oxygénées très variées (aldéhydes, acétones, phénols, éthers, camphres), n'ont pu encore être classées rationnellement d'après leur constitution chimique.

J'adopterai donc, comme c'est l'usage, l'ordre alphabétique pour exposer mes résultats. Seulement je les résumerai dans un tableau final, où je classerai en groupes distincts :

- 1° Les falsifications par l'alcool ;
- 2° Les falsifications par des liquides bien différents chimiquement de l'essence ;
- 3° Les falsifications par l'essence de térébenthine ;
- 4° Les falsifications des essences chères par des essences très analogues bon marché.

Les falsifications des deux premiers groupes ont été les plus faciles à traiter, et on a pour elles des dosages très précis, avec des courbes d'analyse de gradient élevé.

Les deux derniers groupes ont exigé souvent l'emploi d'un véhicule auxiliaire.

Ce tableau comprendra tous les résultats utiles en pratique pour un dosage, avec une précision modérée de 2 ou 5 0/0.

Pour une analyse plus sensible, on pourra consulter les courbes ci-après, spéciales à chaque falsification, et en ayant recours à l'emploi de trois réactifs, procéder par interpolation, comme je l'ai indiqué dans le mémoire précédent. La comparaison des résultats obtenus avec ceux que fourniraient des mélanges synthétiques donnerait encore plus de sûreté et de précision à ce genre d'analyse.

I. — *Falsifications de l'essence d'amandes amères.*

Essence d'amandes amères. — On l'obtient par la distillation avec de l'eau des amandes amères, feuilles de laurier cerise, écorces, feuilles et noyaux de divers prunus et amygdalus.

L'essence brute est jaunâtre, formée de benzaldéhyde et de 8 à 10 0/0 d'acide cyanhydrique, dont on la débarrasse par distillation avec un lait de chaux et du chlorure de fer.

On a ainsi l'essence pure d'amandes amères, liquide chimiquement défini, qui est la benzaldéhyde ou aldéhyde benzylique C^6H^5COH , dont les propriétés physiques sont les suivantes :

Point d'ébullition $T = 180^\circ$
 Densité $d = 1,043$ ou $10^\circ B.$

(Soluble en toute proportion dans alcool, éther
 et dans 30 parties d'eau.)

Son altération possible par l'acide cyanhydrique étant facile à reconnaître par production de bleu de Prusse, nous ne nous y arrêtons pas.

Ses falsifications les plus fréquentes sont par l'alcool et l'essence de Mirbane ou *nitrobenzine* $C^6H^5(AzO^2)$, de $T = 220^\circ$ et $d = 1,30$.

Les procédés d'analyse, surtout quantitative, laissent encore à désirer, quoiqu'ils soient nombreux.

1° Pour reconnaître l'alcool, on cite comme meilleur moyen le procédé de Redwood qui, par un volume double d'acide azotique 1,42 donne une forte effervescence si l'essence incriminée contient 8 à 10 0/0 d'alcool.

2° Pour la *nitrobenzine* on cite :

Le procédé de Dragendorff qui, par un mélange réducteur de fer et acide acétique, transforme la *nitrobenzine* en aniline et toluidine et obtient ensuite une coloration violette par agents oxydants. Encore faut-il que l'impureté nitrobenzine contienne elle-même du nitrotoluène.

Par la comparaison des densités, on pourrait, paraît-il, reconnaître un quart de nitrobenzine.

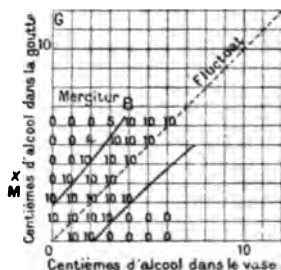
Enfin, en agitant avec une solution concentrée de bisulfite de soude, on peut séparer la nitrobenzine et la rassembler dans de la benzine dont on mesure l'augmentation de volume (Wagner, 1868).

Nous allons donc appliquer ci-contre la méthode homéotrope à ces deux falsifications :

1° *Falsification de l'essence d'amandes amères par l'alcool.* — L'essence d'amandes amères et l'alcool étant deux liquides de nature et fonction chimique bien différentes, non seulement ils plongent brutalement l'un dans l'autre, mais encore des mélanges d'essence d'amandes amères et d'alcool ne pourront rouler l'un sur l'autre que s'ils présentent une petite différence de composition, de 2 0/0 environ.

Voici les courbes qui représentent ce fait, courbes dressées d'après plusieurs échantillons d'essence.

On voit sur ce tableau que toute goutte d'essence d'amandes amères contenant 3 0/0 ou plus de 3 0/0 d'alcool plonge toujours dans l'essence pure (regarder sommet de l'angle GMB qui renferme toutes les compositions à plongeons), ce qui déjà fournit un essai instantané de la pureté ou de l'impureté.



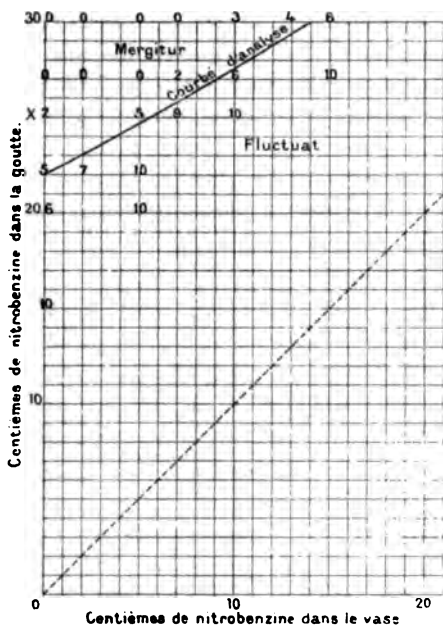
Je n'insiste pas trop sur cet essai rapide parce qu'il a l'inconvénient de ne fournir qu'une preuve négative, si on formait ainsi la goutte avec l'essence incriminée pour la comparer à de l'essence pure prise comme réactif, on baserait une accusation sur un caractère négatif.

De plus, le plongeon n'indique pas la nature de l'impureté qui l'a causé.

Mais on remarque d'autre part que cette goutte impure à 3 0/0, qui plonge complètement dans l'essence pure, roule totalement sur un mélange à 1, 2, 3, 4 et 5 0/0 d'impureté alcool.

RÈGLE. — Pour reconnaître et doser l'alcool dans l'essence d'amandes amères, faites un mélange de 97 0/0 d'essence d'amandes amères et 3 0/0 d'alcool. Si cette goutte roule, vous pouvez conclure à plus de 1 0/0 dans l'essence incriminée, et vous diluez à un volume p fois plus grand cette essence incriminée, par de l'essence pure, jusqu'à cessation du roulement complet. La composition est alors p 0/0 d'alcool.

Si cette goutte plonge, ou bien le liquide est pur, ou bien il est tellement chargé d'alcool qu'il faudrait vous adresser à des gouttes d'épreuve plus chargées d'alcool, ou bien il contient une autre impureté que l'alcool.



2° Falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine. — A cause de la viscosité de ces deux essences, tous leurs mélanges, même à proportions très différentes, ont grande tendance à rouler les uns sur les autres, et alors il y a lieu de sensibiliser ici le procédé par dilution dans un égal volume d'alcool absolu.

Il n'en résultera pratiquement qu'une complication insignifiante. Même avec cette dilution, la plage des roulements est encore beaucoup plus large que dans les cas précédents.

Nous allons donner, comme d'habitude, seulement l'origine de la frontière de gauche.

Ce cas est, on le voit par les chiffres et la marche de la courbe, un de ceux qui donnent le moins de sensibilité et de précision : 1° parce qu'il a une décroissance un peu lente pour passer des roulements complets aux plongeurs complets; 2° parce que la ligne d'analyse fait un petit angle avec l'axe des abscisses.

RÈGLE. — Faites un mélange de 75 0/0 d'essence d'amandes amères, 25 0/0 de nitrobenzine, étendez-le de son volume d'alcool absolu. Vous aurez ainsi des gouttes qui plongeront dans l'essence d'amandes amères étendue de son volume d'alcool, si elle est pure, mais qui rouleront à moitié gouttes si elle contient 5 0/0 de nitrobenzine, et à toutes gouttes si elle contient 10 et plus de 10 0/0.

N° 82. — Des combinaisons de l'antipyrine avec les crésylols ;
par MM. G. PATEIN et E. DUFAU.

Nous avons montré (*C. R.*, t. 121, p. 532) que l'antipyrine se combinait à froid avec les *diphénols*, mais que tandis que l'*hydroquinone* et la *pyrocatechine* se combinaient à deux molécules d'antipyrine, la *résorcine* ne se combine qu'à une seule; la position respective des *oxhydriles phénoliques* a donc une influence sur le mode d'action de l'antipyrine sur les *phénols diatomiques*. Nous avons voulu voir si, dans les *phénols monoatomiques*, la position respective de l'oxhydre phénolique et de la chaîne latérale avait également une influence sur la combinaison formée et si même il y avait combinaison. Nous nous sommes adressés d'abord aux crésylols.

I. — *Orthocrésylol-antipyrine.*

Nous avons mélangé 11 grammes d'o.-crésylol et 19 grammes d'antipyrine et soumis le mélange à la fusion; le produit refroidi s'est pris en masse au bout de quelque temps, on l'a purifié par cristallisation dans l'alcool. On a obtenu ainsi des cristaux incolores, presque dépourvus d'odeur, fondant à 60-62°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther, plus solubles dans le chloroforme.

Nous avons dosé l'antipyrine dans les cristaux d'après notre méthode ordinaire, à l'aide du chloroforme en solution alcaline, nous avons ainsi trouvé :

	Trouvé.		Théorie pour $C^6H^4.CH^2OH.C^{11}H^{10}Az^2O.$
	I.	II.	
Antipyrine 0 0.....	64.10	63.40	63.51

L'o.-crésylol et l'antipyrine se combinent donc molécule à molécule.

II. — *Métacrésylol-antipyrine.*

Nous avons fait fondre ensemble, comme dans le cas précédent, 11 grammes de *m.-crésylol* et 19 grammes d'*antipyrine* ; le mélange a refusé de cristalliser même au bout d'un temps fort long. Nous avons alors modifié notre procédé de préparation et mélangé une solution alcoolique de *m.-crésylol* avec une solution aqueuse d'*antipyrine* : il se sépare un liquide huileux dans lequel nous avons dosé l'*antipyrine*, nous avons trouvé qu'il contenait à peine 60 0/0 d'*antipyrine*, alors qu'une combinaison molécule à molécule exige 63,51 0/0. Mais si l'on abandonne pendant quelque temps ce liquide sous une cloche à acide sulfurique, on constate qu'il se dépose des cristaux dont la quantité va toujours en augmentant : ces cristaux recueillis et examinés ont été reconnus comme étant de l'*antipyrine* pure ; le liquide qui les surnage a été soumis à l'analyse et on y a dosé l'*antipyrine* : deux dosages successifs ont donné 63,30 et 63,10 0/0, ce qui correspond à la combinaison d'une molécule d'*antipyrine* et d'une molécule de *m.-crésylol*.

Ce composé est liquide, presque inodore, partiellement décomposable par l'eau, soluble dans l'alcool, miscible à l'éther qui peut en précipiter l'*antipyrine* s'il est versé en quantité suffisante. Cette combinaison est assez peu stable puisque, lorsqu'elle est abandonnée en présence d'acide sulfurique, elle laisse cristalliser de l'*antipyrine* ; mais c'est qu'en même temps du *crésylol* s'est dégagé à l'état de vapeur et la composition de la combinaison demeure toujours constante.

III. — *Paracrésylol-antipyrine.*

En mélangeant de l'*antipyrine* avec du *p.-crésylol* nous avons observé les mêmes faits qu'avec le *m.-crésylol*, il se produit également un corps liquide qu'on n'a pu faire cristalliser. En abandonnant ce liquide en présence d'acide sulfurique, on constate qu'il se dépose au bout d'un certain temps des cristaux d'*antipyrine*. Le liquide qui surnage ces cristaux a été analysé et deux dosages successifs nous ont donné 63,80 et 63,20 0/0 d'*antipyrine* alors que la théorie exige 63,51 0/0 pour la combinaison d'une molécule d'*antipyrine* avec une molécule de *p.-crésylol*.

Les propriétés de ce composé sont analogues à celles du *m.-crésylol-antipyrine*.

Les trois *crésylols* peuvent donc se combiner à froid molécule à molécule avec l'*antipyrine* ; l'*o.-crésylol* seul a pu donner un corps cristallisé et c'est la combinaison qui est la plus stable.

**N°83. — Action de l'antipyrine sur deux dérivés des diphénoles;
par MM. G. PATEIN et E. DUFAU.**

I. — Action de l'antipyrine sur la quinhydrone.

Nous avons fait remarquer, en décrivant les propriétés de l'*hydroquinone-diantipyrine* (*C. R.*, 1895, t. 121, p. 532) que si, dans une solution de cette dernière, on verse goutte à goutte du *perchlorure de fer étendu d'eau*, les premières gouttes versées produisent une coloration rouge qui disparaît rapidement, mais bientôt la couleur rouge devient persistante, ce qui est la réaction bien connue du *perchlorure de fer* sur l'*antipyrine*. Mais on sait aussi que le perchlorure de fer réagit également sur l'*hydroquinone seule* pour l'oxyder partiellement et la transformer en *quinhydrone* ou *quinone verte* : or, nous n'avons jamais obtenu de quinhydrone par l'action du perchlorure de fer sur l'*hydroquinone-diantipyrine*. Nous avons été ainsi amenés à chercher si l'antipyrine avait une action particulière sur la quinhydrone.

Pour cela, nous avons mis de la quinhydrone dans de l'eau et ajouté peu à peu de l'antipyrine; à mesure que celle-ci se dissout, on voit, même à froid, la couleur verte de la quinhydrone s'affaiblir puis disparaître, de sorte qu'à la fin les aiguilles verdâtres de quinhydrone sont remplacées par un abondant précipité blanc cristallin. Si l'on porte alors le tout à l'ébullition, on obtient une solution incolore qui, par refroidissement, abandonne de belles aiguilles cristallines incolores. Nous avons pris le point de fusion de ces cristaux et trouvé 127-128°; l'analyse nous a montré de plus qu'ils n'étaient autre chose que de l'*hydroquinone-diantipyrine*, corps dont nous avons indiqué les propriétés.

L'*antipyrine* jouit donc de la propriété de *réduire la quinhydrone* et de la ramener à l'état d'*hydroquinone*; il se forme ensuite de l'*hydroquinone-diantipyrine* à mesure que l'antipyrine se trouve en présence de nouvelle *hydroquinone* ainsi formée. Il y a bien une action réductrice de l'antipyrine, car nous avons pu constater que celle-ci donnait, avec la *quinone*, de la *quinhydrone* et de l'*hydroquinone-diantipyrine*. Nous reviendrons plus tard sur cette action de l'antipyrine sur la *quinone*.

II. — Action de l'antipyrine sur l'orscine.

Nous avons montré que la *résorcine* se comportait autrement que les *diphénols ortho* et *para* et ne se combinait qu'à une seule

molécule d'antipyrine; nous avons vérifié qu'il en était de même pour ses homologues en analysant l'*orcine-monoantipyrine*.

Nous avons préparé ce corps, dont on avait d'ailleurs signalé l'existence sans en donner la composition, en mélangeant deux solutions aqueuses d'*antipyrine* et d'*orcine*: il se sépare un liquide huileux dont on n'a pu obtenir la cristallisation. Après l'avoir abandonné sous une cloche à acide sulfurique, on y a dosé l'antipyrine :

	Trouvé.		Théorie pour $C^8H^8.ClH^2.(OH)^2.Az^2.C^{14}H^{12}Az^2O$.
	I.	II.	
Antipyrine 0,0	59.60	59.85	60.25

L'*orcine*, qui est un *diphénol* dont les oxhydriles sont en position *méta*, ne se combine donc également qu'avec une seule molécule d'antipyrine.

N° 84. — Sur l'essence d'anis de Russie;
par MM. G. BOUCHARDAT et TARDY.

L'essence d'anis de Russie a déjà été l'objet de nombreux travaux; ils ont établi, entre autres faits, que cette essence est constituée, pour la plus grande partie, la presque totalité, par de l'anéthol.

Le but de nos recherches est de déterminer les composés qui accompagnent cet anéthol dans le produit commercial.

Nous avons opéré sur 22 kilogrammes d'essence du commerce, solide pour 9 dixièmes environ, à la température de 10°. Cette essence fondue possède toujours un faible pouvoir rotatoire à droite. Nous avons refroidi à + 5°, et essoré, à cette température, l'essence brute.

L'anéthol impur ainsi isolé imprime aux rayons jaunes moyens une déviation de + 36' sous 0^m, 10 d'épaisseur; il doit cette propriété presque exclusivement à environ 1 0/0 du *camphre anisique* $C^{10}H^{16}O^2$ de Landolph, corps difficile à extraire totalement de l'anéthol, à moins de détruire ce dernier par oxydation, comme l'ont fait Landolph pour l'essence d'anis, et postérieurement Wallach pour l'essence de fenouil amer. Wallach a, sans raisons bien valables, donné le nom de *fenchone* à ce composé, isomère du camphre des Laurinées, dont les propriétés, d'après les recherches antérieures de Landolph, semblent calquées sur celles de son isomère.

Le liquide essoré à + 5°, dont nous avons obtenu plus de 2 kilo-

grammes, donne une déviation de $+1^{\circ},80$ sous $0^{\circ},10$ d'épaisseur; refroidi à -15° , et essoré à cette température, il abandonne encore une grande quantité d'anéthol inactif et de camphre anisique, ou fenchone, et le nouveau liquide d'essorage dévie à gauche, $\alpha_D = -1^{\circ}$ environ, le plan de polarisation.

Ces essais montrent déjà que les portions liquides de l'essence d'anis de Russie renferment, outre de l'anéthol, plusieurs substances agissant d'une façon inégale sur la lumière polarisée.

L'huile essorée à la température ordinaire se combine en partie au bisulfite de soude; cependant cette combinaison n'a jamais pu être effectuée complètement, il reste toujours un peu d'aldéhyde dans l'essence traitée au bisulfite; on retrouve ces composés, après distillation, dans les produits passant après 240° . L'anéthol pur ne donne pas de combinaisons avec le bisulfite de soude, contrairement à l'opinion émise par Staedler et Wächter, qui admettaient dans ces conditions la formation d'aldéhyde anisique $C^{16}H^{10}O^4$ et d'alcool méthylique par un dédoublement de l'anéthol.

Les composés bisulfitiques ont été purifiés en les délayant, après séparation par la presse de l'huile non combinée, dans dix fois leur volume d'éther; les cristaux, séchés par essorage, ont été décomposés par la lessive de soude; l'huile régénérée, additionnée de dix fois son volume d'éther, a été traitée à nouveau par le bisulfite de soude. Ce mode de purification a été répété trois fois, jusqu'à ce que l'éther de lavage n'abandonnât plus de liquide après évaporation.

Le produit régénéré par la soude, soumis à la distillation, se sépare en deux fractions, la première passant de 245 à 248° , la seconde de 260 à 265° , sans donner au-dessus de produits en quantité appréciable.

Le premier produit, le plus abondant, est de l'aldéhyde anisique; il en a l'odeur de foin sec ou d'aubépine; sa densité a été trouvée par nous de $1,111$ à zéro; sa composition répond à la formule $C^{16}H^{10}O^4$:

	Trouvé.	Théorie.
C 0.0.....	69.9	70.5
H 0.0.....	6.2	5.8

Il n'agit pas sur le plan de polarisation; il fournit, avec le bisulfite de soude, des cristaux feuilletés et nacrés. Oxydé par l'oxygène de l'air ou mieux par le permanganate de potasse, il donne un acide cristallisant de l'éther en aiguilles, fusible à 182° , identique à l'acide anisique $C^{16}H^{10}O^6$; produit unique.

Le second composé aldéhydique passe à la distillation vers 263° ,

c'est-à-dire 15° environ au-dessus de l'aldéhyde anisique. Il est inactif comme celui-ci. Sa densité à 0° est de 1,095. Son odeur se rapproche de celle de l'aldéhyde anisique. Il donne, comme ce dernier, avec le bisulfite de soude, des cristaux de même aspect, mais renfermant un peu moins de sodium combiné. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{10}O^4$ ou $C^{20}H^{12}O^4$:

	Trouvé.		Théorie pour	
	I.	II.	$C^{20}H^{10}O^4$.	$C^{20}H^{12}O^4$.
C 0/0.....	74.5	74.7	73.2	74.1
H 0/0.....	7.6	7.8	7.2	6.2

Ce composé se comporte à l'oxydation, non comme un aldéhyde, mais comme une acétone. Il s'oxyde lentement et incomplètement à l'air. L'oxydation directe par l'air fournit de l'acide anisique fusible à 183°; son équivalent trouvé est de 153 au lieu de 152. Le liquide d'où l'on a extrait l'acide anisique renferme un acide à odeur piquante, ne réduisant pas par le nitrate d'argent à chaud, et qui n'a pu être caractérisé plus complètement, faute de matière. Le permanganate de potasse en solution froide a transformé le composé $C^{20}H^{10}O^4$ en acide anisique, produit principal, avec un peu d'acide oxalique et un acide volatil qui a été isolé des dernières traces d'acide anisique qui l'accompagne en solution, par entraînement par la vapeur d'eau. Son sel de potasse est déliquescent, l'acide que l'on en sépare par l'acide sulfurique a tous les caractères de l'acide acétique. Le sel de baryte qu'il fournit, desséché, a donné à l'analyse 52,8 0/0 de baryte. L'acide formé a pu encore être transformé en éther acétique facilement reconnaissable. Ce dédoublement par oxydation ménagée établit complètement la fonction acétonique de ce composé, auquel nous donnons le nom, peut-être incorrect, d'*acétone anisique*, nom qui a l'avantage de bien rappeler son origine.

L'acétone anisique, comme l'aldéhyde anisique, existant naturellement dans l'essence d'anis de Russie, dérive par oxydation de l'estragol ou de son isomère l'anéthol, existant tous les deux dans cette essence, l'un étant un dérivé propénylique, l'autre étant un dérivé allylique de l'anisol. L'acétone anisique serait le terme intermédiaire de cette oxydation. Nous avons pu retirer, de 22 kilogrammes d'essence, 80 grammes d'aldéhyde anisique pur et 20 grammes environ d'acétone anisique. Avant l'aldéhyde anisique, il passe des traces de liquide se combinant au bisulfite de soude, et dont l'odeur rappelle l'odeur de l'aldéhyde cuminique. L'un de nous

a reconnu la présence de ces deux composés dans d'autres essences fournissant de l'anéthol et de l'estragol.

L'essence d'anis de Russie renferme également de faibles proportions d'acide anisique, facile à extraire par les alcalis.

L'huile privée d'aldéhyde et d'acide a été chauffée pendant six heures à 100° avec la moitié de son poids de solution alcoolique de potasse, pour saponifier, s'il y en avait eu, des éthers complexes. L'huile, précipitée et lavée à l'eau, a été soumise à la distillation jusqu'à 235° sous la pression ordinaire, puis au delà, sous pression réduite, à 6 centimètres de mercure.

Après chaque distillation, certaines portions ont été refroidies à — 15° et ont déposé des cristaux de camphre anisique, d'une part, pour les portions passant de 185 à 195°; d'anéthol pour les portions passant de 230 à 235°, d'autre part. Le pouvoir rotatoire, très élevé des portions recueillies jusqu'à 205°, diminue rapidement, tend à s'annuler à partir de 212° jusqu'à 235°; il reste toujours dextrogyre, pour devenir ensuite légèrement lévogyre pour les portions recueillies sous pression réduite.

Le tableau suivant résume la série des opérations après vingt-cinq rectifications et séparations successives des éléments cristallisables :

TEMPÉRATURE.	POIDS.	$\alpha_D - l = 10.$	TEMPÉRATURE.	POIDS.	$\alpha_D - l = 10.$
175-180°	6 ^{gr}	+21° 20'	205-210°	4 ^{gr}	+16° 28'
180-185°	3,5	+28 40	210-212°	4	+ 5 40
185-188°	2,5	+39 40	212-215°	29	+ 1 43
188-190°	2	+49 8	215-220°	11	+ 1 6
190-192°	4	+49 30	220-225°	24	+ 1 40
192-195°	3	+45	225-230°	38	+ 1 56
195-200°	4,5	+36 40	230-235°	28	+ 0 30
200-205°	4	+26 20			
Sous pression réduite à 6 centimètres.					
150-155°	7	—2	165-170°	11	—16 40
155-160°	5	—4	170-175°	51	— 5
160-165°	9	—11 20	175-180°	15	+ 3 12

Au poids de la portion 190-192°, il faut ajouter :

	Poids.	
Produit cristallisable.....	21 ^{gr}	$\alpha_D = 60^\circ 2$

Le résidu goudronneux, à moitié solide à froid, demeuré après

180° sous 6 centimètres de pression, n'a pas été examiné ; son poids n'atteignait pas 400 grammes.

Le poids des portions liquides de l'essence d'anis de Russie ne dépasse guère 2 0/0 du poids de cette essence, le reste étant formé par de l'anéthol dissous ou cristallisé.

Les parties les plus volatiles sont en quantité sensiblement nulle. Nous avons pu cependant constater que la portion passant de 175 à 180° était formée d'un mélange de cymène et d'un terpilène donnant un dichlorhydrate solide ; c'est un carbure probablement identique au phellandrène de Cahours.

Les portions passant de 188 à 195° sont constituées, pour la plus grande partie, par le *camphre anisique* de Landolph ou *fenchone* ; sa composition répond à celle d'un isomère du camphre $C^{20}H^{16}O^2$.

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
C 0/0.....	79.06	78.45	78.94
H 0'0.....	11.09	11.16	10.55

On isole facilement ce corps, en refroidissant à -15° les diverses fractions de 188 à 195°, essorant les cristaux formés et en répétant ensuite la même opération à 0° sur les cristaux liquéfiés. Le produit obtenu a une odeur camphrée très vive ; sa densité à zéro est de 0,959. Il bout à 190-191°. Son pouvoir rotatoire est de $60^{\circ},2$. Toutes les propriétés de ce composé coïncident avec celles de la fenchone retirée par Wallach de l'essence de fenouil. Nous avons pu en isoler seulement 21 grammes à l'état de pureté, de 22 kilogrammes d'essence ; mais la proportion de ce corps existant dans le produit commercial est notablement plus élevée, si l'on tient compte de ce fait que l'anéthol brut en renferme au moins 0,5 0/0. C'est bien le camphre anisique qui préexiste dans l'essence de Russie, ce que l'on n'aurait pu déduire des anciennes expériences de Landolph.

Les fractions passant après 195° ont des pouvoirs rotatoires décroissants. Vers la température de 212-213°, on obtient des fractions de poids relativement élevé et à peu près dénuées de pouvoir rotatoire. Cette fraction donne à l'analyse des chiffres $C=81,17$; 80,9 ; $H=9,5$; 9,1, qui correspondent sensiblement à la formule de l'anéthol $C^{20}H^{12}O^2$, qui, lui, bout à 232°. Ce produit reste entièrement liquide à -60° , il a l'odeur de l'anéthol. Comme lui, il fournit par oxydation de l'aldéhyde, puis de l'acide anisique. Nous avons pu l'identifier à l'*estragol*, en utilisant la réaction de la potasse alcoolique à 100°, grâce à laquelle M. Grimaux a pu ré-

comment transformer l'estragol de l'essence d'estragon en anéthol. L'estragol, ainsi transformé, bout presque en totalité vers 232° , c'est-à-dire 18 à 19 degrés plus haut; il se solidifie à zéro, en donnant des cristaux qui, après purification, fondent au-dessus de 20° .

L'estragol entre donc pour une faible part dans la composition de l'essence d'anis de Russie; la proportion trouvée par nous (30^{es}) est inférieure à celle existant réellement, le traitement que nous avons fait subir à toute la partie liquide de l'essence d'anis ayant dû transformer en anéthol une grande partie de l'estragol de cette huile. Les fractions passant de 215 à 230° sont formées de mélanges de ces deux composés, estragol et anéthol, avec des traces d'un corps dextrogyre que nous n'avons pas réussi à caractériser et qui pourrait bien être un carvol.

Les portions recueillies dans le vide sont entièrement différentes, elles sont lévogyres. Leur composition répond à la formule de carbure $C^{30}H^{24}$, en particulier pour la portion la plus abondante passant de 170° à 175° sous 6 centimètres de pression; $C=87,77$; $H=11,5$; densité; à $0^{\circ}=0,933$; se combinant au gaz chlorhydrique, en donnant des produits liquides très altérables. La proportion de cette fraction atteint 50 grammes environ.

En résumé, l'essence d'anis de Russie, du commerce, renferme une énorme proportion d'anéthol $C^{20}H^{12}O^2$, de l'estragol isomère, puis de très petites quantités d'aldéhyde anisique, d'acétone anisique $C^{20}H^{10}O^4$; d'acide anisique; de camphre anisique ou fenchone $C^{20}H^{16}O^2$; de divers carbures de formule $C^{30}H^{24}$, et enfin de matières goudronneuses; toutes ces substances atteignant au plus le vingtième du poids de l'anéthol de l'essence d'anis de Russie.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le point d'ébullition de la nitroglycérine; C. A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 131). — L'auteur montre que le point d'ébullition indiqué par Champion pour la nitroglycérine : 185° , est inexact. En effet, le corps ne bout pas encore à 160° sous 15 millimètres; il pense néanmoins que la nitroglycérine pourrait être distillée dans le vide qu'on obtient avec la trompe à mercure.

E. BLAISE.

Dérivés ammoniacaux de quelques sucres; C. A. LOBRY de BRUYN et F. H. VAN LEENT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 134). —

I. Sucre de lait. — On dissout 20 grammes de lactose bien pulvérisé dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque méthylalcoolique saturée à 17-18° (20 0/0 de gaz). Il peut arriver qu'au bout de un à deux jours, il se dépose des cristaux d'anhydride moins soluble; dans ce cas, on décante. Au bout de 11 à 18 jours, la solution laisse déposer des aiguilles et, quand le dépôt n'augmente plus, on décante et on lave à l'alcool méthylique. Le corps est séché dans un exsiccateur, au moyen de potasse qu'on a mouillée avec un peu d'ammoniaque. On fait enfin perdre au produit son odeur ammoniacale en l'abandonnant pendant deux heures dans un exsiccateur.

Ce corps répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}AzH^3$; c'est une aldéhyde ammoniacale. Son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = +39^{\circ}.5$) est inférieur à celui du lactose ($\alpha_D = +53^{\circ}$); aussi le pouvoir rotatoire de la solution où il se forme diminue-t-il peu à peu. Abandonné à l'air, il perd de l'ammoniaque; sa solution aqueuse est partiellement dissociée ainsi que le prouve la détermination du poids moléculaire. Lorsqu'on traite ce corps par un acide, on obtient du lactose et un sel ammoniacal.

Les trois anhydrides du lactose sont moins solubles dans l'ammoniaque méthylalcoolique que ce sucre lui-même; ces solutions abandonnent, au bout de cinq à six semaines, des cristaux semblables à ceux du lactose ammoniacale.

II. Maltose. — On opère comme pour le lactose. Toutefois, il vaut mieux employer l'ammoniaque éthylalcoolique qui donne un produit beaucoup moins coloré. Le corps obtenu est assez stable et ne perd pas d'ammoniaque dans un exsiccateur; on peut même, sans décomposition trop sensible, le faire recristalliser dans l'alcool méthylique à 80°; il se présente alors sous forme d'aiguilles fusibles à 165° en se décomposant.

Sa stabilité relative s'explique par ce fait qu'il est formé avec élimination d'eau, c'est la maltosamine. Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = +110^{\circ}$.

III. Galactose: (a) *Galactosamine ammoniacale.* — Se forme dans les mêmes conditions que les dérivés précédents. On obtient des aiguilles groupées en rosettes, fusibles à 113-114° avec décomposition. Ce corps est très instable et perd peu à peu de l'ammoniaque. Il répond à la formule $C^6H^{10}O^5_2AzH^3$; une molécule d'ammoniaque a donc réagi avec élimination d'eau, tandis que la seconde s'est simplement additionnée.

Le pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = 87^\circ,3'$; il s'abaisse en deux jours à $62^\circ,5'$ et reste alors sensiblement constant.

(b) *Galactosamine*. — La liqueur qui a déposé la galactosamine ammoniacale fournit, parfois simultanément, un second corps cristallisé en longues aiguilles fusibles à 141° . Ce nouveau corps est stable et on peut le faire recristalliser dans l'alcool méthylique bouillant; c'est la galactosamine $C^6H^{13}AzO^5$. La rotation spécifique d'une solution à 10 0/0 est de $64^\circ,3'$ et s'abaisse en trois semaines à $58^\circ,3'$.

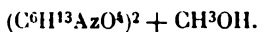
La fixation d'une seconde molécule d'ammoniaque sur ce corps est entravée par la présence de l'eau à laquelle sa formation a donné naissance; aussi n'obtient-on plus de galactosamine-ammoniacale lorsqu'on opère avec une solution ammoniacale méthylalcoolique renfermant 80 0/0 d'eau.

IV. *Xylose*. — Traité par l'alcool méthylique ammoniacal, il donne un composé fusible à 130° avec décomposition. Ce corps répond à la formule $C^5H^{11}AzO^4$; c'est donc une osamine.

Le pouvoir rotatoire atteint $\alpha_D = -18^\circ,3'$ au début; au bout de quinze jours, il s'élève à $-0^\circ,46$.

V. *Arabinose*. — Le dérivé ammoniacal étant très soluble, doit être précipité par l'éther. Le corps formé est assez stable et fond à 124° ; c'est une osamine.

VI. *Rhamnose*. — La combinaison s'effectue avec élimination d'une molécule d'eau, mais, en même temps, il y a fixation d'une molécule d'alcool et le corps répond à la formule



On peut le faire recristalliser dans l'alcool absolu. Il fond à 116° et perd à température, même peu élevée, de l'ammoniaque et de l'alcool :

$$\alpha_D = +38^\circ.$$

L'ammoniaque éthylalcoolique donne le dérivé correspondant, fusible à 80° :

$$\alpha_D = +28^\circ.$$

Le mannose sirupeux n'a pas fourni de corps cristallisé, non plus que le glucoheptose.

E. BLAISE.

Recherches sur le phénylnitrométhane; A. P. HOLLEMAN
(*R. tr. ch. P.-B.*, t. 44, p. 121). — L'auteur a identifié le phénylnitrométhane obtenu par lui à partir du chlorure de benzyle (*Ibid.*, t. 43, p. 408) avec celui qu'avait préparé Gabriel au moyen du di-

nitrobenzylidènephtalide. Dans ce dernier procédé, on suit la marche suivante : chlorure de benzyle, cyanure de benzyle, acide phénylacétique, benzylidène phtalide, dinitrobenzylidènephtalide; enfin, on décompose par l'acide acétique, le sel de sodium de ce dernier.

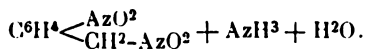
Le phénylnitrométhane ainsi obtenu, donne, comme celui de l'auteur, un dérivé azoïque fusible à 101° et lui est identique.

Dérivé bromé. — Préparé par le procédé Tscherniak; on obtient un liquide qu'on ne peut purifier par distillation.

Action de l'acide nitrique. — Le phénylnitrométhane est ajouté peu à peu à l'acide refroidi dans la glace; on verse dans l'eau et le produit séparé est purifié par cristallisation dans l'acide acétique, c'est le m.-nitrophénylnitrométhane. Il fond à 94°. Oxydé par le permanganate en solution alcaline, il donne l'acide m.-nitrobenzoïque.

Ce corps est assez soluble dans les dissolvants habituels et possède les caractères d'un acide fort. Il décompose les carbonates alcalins. On obtient son sel de sodium en mélangeant sa solution éthylalcoolique avec une solution méthylalcoolique de sodium; aiguilles rouges, facilement solubles dans l'eau. Le sel potassique s'obtient de même et possède un aspect analogue. Ces sels alcalins donnent des précipités avec les sels des métaux lourds.

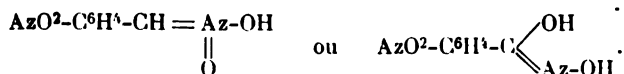
En ajoutant à une solution alcoolique du dérivé nitré une dissolution alcoolique d'ammoniaque, on voit se séparer des aiguilles jaunes répondant à la formule



Ce corps ne peut être conservé que dans une atmosphère d'ammoniaque. Le phénylnitrométhane lui-même donne une combinaison analogue; avec le nitrométhane et le nitréthane, on n'obtient rien.

Dans les eaux-mères de la préparation du phénylnitrométhane m.-nitré, se trouvent vraisemblablement les dérivés ortho- et para-.

Par analogie avec ce fait que les oximes, dans lesquelles le groupe =AzOH est lié à des radicaux électro-négatifs, se dissolvent en rouge dans les alcalis, l'auteur pense que le m.-nitrophénylnitrométhane doit répondre à l'une des constitutions



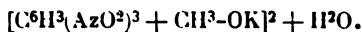
Ce corps semble d'ailleurs exister sous deux modifications, ce

que l'auteur cherche à prouver pour un certain nombre de combinaisons nitrées analogues.

E. BLAISE.

Sur le trinitrobenzène symétrique; C. A. LOBRY de BRUYN et F. H. VAN LEENT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 150). — Le trinitrobenzène, en solution dans l'alcool méthylique, donne, par addition d'une solution aqueuse concentrée de potasse, un précipité de cristaux rouges; la soude, dans les mêmes conditions, fournit du dinitroanisol (*Ibid.*, t. 14, p. 89). Enfin, avec la potasse aqueuse très concentrée, on obtient à la fois des cristaux et du dinitroanisol.

Les cristaux rouges répondent à la formule



Chauffés sur une lame de platine, ou même dans un tube, à 125°, ils détonent. Lorsqu'on les traite par les acides, ils régénèrent le trinitrobenzène. L'eau les colore en brun, il y a formation de nitrite et de tétranitroazoxybenzène. Par ébullition avec l'alcool méthylique, il y a formation de nitrite, de dinitroanisol et dépôt de cristaux par refroidissement.

En traitant de même par la potasse le trinitrobenzène en solution dans l'alcool éthylique, on n'obtient pas de cristaux, mais seulement des produits de réduction.

E. BLAISE.

Action des alcalis dilués sur les hydrates de carbone (expériences provisoires); **C. A. LOBRY de BRUYN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 156). — Ulreich (*Ber.*, t. 15, p. 2132) a montré que de petites quantités d'ammoniaque donnent instantanément au sucre de lait un pouvoir rotatoire normal constant; Schulze et Tollens (*Ann. Chem.*, t. 271, p. 49) ont étendu cette réaction à un grand nombre d'hydrates de carbone présentant la multirotation; l'auteur a constaté que les alcalis dilués possèdent la même propriété, mais que le phénomène ne s'arrête pas là; le pouvoir rotatoire subit une série de variations correspondant à la formation de corps nouveaux et atteint une nouvelle valeur constante en même temps que disparaît une petite quantité d'alcali. L'auteur se propose d'étudier ce sujet en collaboration avec Alberda v. Ekenstein et expose les premières expériences qu'il a faites.

20 grammes de glucose anhydre sont dissous dans 500 centimètres cubes d'eau; on ajoute à la liqueur 10 centimètres cubes de potasse normale et on chauffe à 63°. On détermine de temps en temps la rotation que la liqueur imprime à la lumière polarisée.

En traçant une courbe au moyen des nombres obtenus, on constate que la variation de la rotation se ralentit de plus en plus, de telle sorte que le zéro correspond sensiblement à une rotation constante. Cette limite est atteinte au bout de deux heures trente-cinq minutes.

La solution, légèrement jaune, est encore alcaline ; un titrage alcalimétrique montre que 0^{gr},392 de potasse ont disparu ; enfin, des acides organiques se sont formés. Cette liqueur, additionnée de 6 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, a été portée à l'ébullition, et celle-ci maintenue pendant six heures ; on a constaté que le pouvoir rotatoire n'avait pas été rétabli.

L'auteur a opéré également à l'ébullition avec des quantités plus faibles de potasse ; les résultats sont les mêmes, mais il faut rajouter de temps en temps de l'alcali, la liqueur devenant acide et, dès lors, son pouvoir rotatoire constant.

Pour éviter une trop grande coloration de la solution, il vaut mieux opérer à froid avec de la potasse plus concentrée ; on dissout 5 grammes de glucose anhydre dans 50 centimètres cubes d'eau et on ajoute 25 centimètres cubes de potasse normale. On observe les mêmes phénomènes, et la rotation constante, nulle, est atteinte au bout de cinq jours environ.

Les liqueurs provenant de ces diverses expériences ont été neutralisées, évaporées dans le vide, et le résidu repris par l'alcool méthylique. La solution méthylique abandonne elle-même un résidu qu'on reprend par l'eau, décolore au noir de sang et évapore à nouveau. On obtient ainsi un sirop qui, au bout de quatre à cinq semaines, laisse déposer des cristaux de glucose non transformé.

D'autres expériences ont été faites avec l'ammoniaque et la baryte ; ces bases agissent comme la potasse, mais plus lentement.

L'auteur a également soumis divers sucres (galactose, fructose, maltose, lactose, xylose et arabinose) à l'action des alcalis. Pour tous ces corps, le pouvoir rotatoire tend vers zéro, lorsque l'action des alcalis est suffisamment prolongée (3 à 4 jours pour le xylose, plus de 20 jours pour le galactose).

L'auteur pense que les alcalis doivent amener la rotation de l'atome de carbone voisin de la fonction aldéhydique, action analogue à celle qu'exerce le pyridine ou la quinoléine sur les acides dérivés des sucres ; s'il en est ainsi, le d.-glucose doit fournir le d.-mannose. Cette hypothèse explique également la formation de la mannite par réduction du glucose au moyen de l'amalgame de sodium.

E. BLAISE.

Dosage de l'azote dans les amines et dans leurs combinaisons chlorométalliques; W. VAN DAM (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 217). — M. Delépine a montré que la méthode originale de Kjeldahl (SO^4H^2 et MnO^4K) n'était pas applicable au dosage de l'azote dans les chloroplatinates d'amines ou d'ammoniaque; il explique ce fait en admettant une destruction partielle de l'ammoniaque ou de l'amine sous l'influence du Cl cédé par le chlorure platinique. L'auteur a vérifié qu'il en est bien ainsi; en effet, on obtient des résultats suffisants si l'on ajoute à l'acide sulfurique un corps capable de fixer le chlore, tel que le mercure. Toutefois, les résultats sont encore mauvais si l'on opère avec le chloroplatinate d'ammoniaque, et cela semble tenir à la faible proportion d'H que ce corps renferme, par rapport à celle du Cl; mais le dosage devient exact si l'on remplace le mercure par un corps fortement réducteur: le zinc.

D'autre part, la méthode de Kjeldahl donne des résultats exacts pour les chloromercurates d'amines; cela tient à ce que le chlorure mercurique n'est pas dissocié; il se sublime, en effet, sans décomposition dans le col du ballon où l'on effectue la destruction.

Les chloraurates ont donné également de bons résultats, ce qui se comprend difficilement, ces corps perdant facilement du chlore, comme les chloroplatinates.

Enfin, l'auteur a vérifié qu'il se produit un dégagement d'azote dans la destruction du chloroplatinate d'ammoniaque par l'acide sulfurique.

E. BLAISE.

BIBLIOGRAPHIE.

Les médicaments chimiques; par **Léon PRUNIER**, membre de l'Académie de médecine, pharmacien des hôpitaux, professeur à l'École supérieure de pharmacie. — **PREMIÈRE PARTIE : Composés minéraux**. 1 vol. grand in-8° de 625 pages avec 137 figures dans le texte. Masson et C^{ie}, éditeurs.

Cet ouvrage est le résumé des cours professés par l'auteur à l'École supérieure de pharmacie (chaire de pharmacie chimique) et remaniés pendant dix années consécutives. Ce n'est point un traité de chimie pas plus qu'un traité de pharmacologie, et moins encore un formulaire ou un manuel, c'est un résumé technique et professionnel dans lequel médecins, pharmaciens ou étudiants trouveront rassemblés et coordonnés les documents, dispersés un peu partout, qui peuvent intéresser l'*étude chimique des médicaments*. L'ensemble conservera, nécessairement, les grandes lignes de la chimie générale, mais dans chaque groupe ou chaque cas particulier, les détails sont dispersés de manière à mettre en lumière ce qu'ils offrent de spécialement utilisable pour les applications pharmaceutiques et médicales.

Les **médicaments chimiques** forment deux parties : I. **Composés minéraux**; — II. **Composés organiques**. La seconde partie paraîtra avant la fin de l'année 1896.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 AVRIL 1896.

Présidence de M. MOISSAN.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. LECLANCHÉ (Max), 114, boulevard Malesherbes, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. TISSIER, 8, rue Custine, présenté par MM. FRIEDEL et DUPONT.

Sont proposés pour être membre non résidents :

M. COUPIER (Lucien), ingénieur, directeur de la raffinerie Saint-Louis-Cabricelle, à Marseille, présenté par MM. KIENLEN et CH. COMBES ;

M. TRANQUILLE (Michel), ingénieur des ponts et chaussées, à Aix, présenté par MM. P. KIENLEN et CH. COMBES ;

M. LIAGRE (Charles), à Boves (Somme), présenté par MM. HANRIOT et DESGREZ ;

M. STEINER (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^o, à Bâle, présenté par MM. JAUBERT et BÉHAL ;

M. BAYLE, pharmacien, à Bayonne, présenté par MM. MOUREU et BÉHAL ;

M. ATANASIO QUIROGA, professeur à l'Université de Buenos-Ayres, 222, rue Peru, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. DUPONT a déposé un pli cacheté à la date du 9 avril 1896.

M. G. BERTRAND, en étudiant les transformations spontanées que peut subir le suc de sorbes quand on l'abandonne à lui-même, a isolé le microbe qui transforme la sorbite en sorbose, par oxydation. Il en a déduit le moyen de préparer ce glucose à volonté, préparation qu'on n'avait encore réussie que par hasard.

M. GRIMAUX fait hommage à la Société de l'ouvrage de Jean Rey sur la recherche de la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine, et dont il vient de faire réimprimer l'édition de 1630, qui est rarissime.

M. MOISSAN remercie M. Grimaux au nom de la Société.

M. HANRIOT décrit des combinaisons du chloral et du bromal avec divers sucres, soit aldéhydiques, comme l'arabinose, le galactose et le xylose, soit cétoniques, comme le lévulose et le sorbose.

Il montre que la facilité avec laquelle s'effectuent ces combinaisons permet aisément de caractériser dans un mélange le galactose et surtout l'arabinose.

M. FIQUET a fait réagir l'iodure de potassium sur les acides chloracétiques. Il a obtenu les acides iodacétiques correspondants et d'autres produits qu'il se propose d'étudier.

Il a commencé une étude de l'action des iodures sur les dérivés chlorés organiques en général.

M. MAUMENÉ fait une communication sur l'oxychlorure d'antimoine et sur les pyrophosphates doubles de sodium, de cuivre et de fer.

La Société a reçu : les *Actes de la Société scientifique du Chili*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 85. — Sur la présence de l'argon et de l'hélium dans une source d'azote naturelle ; par M. Ch. MOUREU.

Il existe à Maizières (Côte-d'Or) une source d'eau minérale fortement lithinée, dont la température est de 12°, et d'où il s'échappe fortement et en abondance de grosses bulles gazeuses. Cette source a déjà fait l'objet d'un intéressant mémoire présenté, en 1892, à l'Académie de médecine par M. Matton, stagiaire des eaux minérales.

Grâce à la complaisance de M. Communaux, directeur de la Compagnie des eaux de Maizières, j'ai eu à ma disposition quelques litres de gaz. Les échantillons avaient été recueillis avec toutes les précautions d'usage, afin d'éviter le contact de l'air.

L'analyse sur la cuve à mercure m'a d'abord montré que le gaz renfermait une faible proportion d'oxygène (2 0/0 environ); le reste offrait tous les caractères négatifs de l'azote.

Pour la recherche de l'argon et de l'hélium, j'ai eu recours à l'obligeance de M. Deslandres, que je suis heureux de pouvoir remercier ici. Après absorption de l'azote par le lithium, le résidu gazeux, introduit dans des tubes de Plücker sous une faible pression et soumis à l'influence de l'effluve, a donné les raies caractéristiques de l'argon et de l'hélium.

Circonstance remarquable, la proportion de ces deux gaz a été trouvée très notable; en effet, le volume du résidu gazeux non absorbable par le lithium est compris entre 1/15 et 1/10 du volume total.

**N° 86. — Préparation biochimique du sorbose ;
par M. G. BERTRAND.**

Le sucre qui porte aujourd'hui le nom de *sorbose* a été découvert par Pelouze, en 1852, dans un jus de sorbes qui avait été abandonné à lui-même depuis plus d'un an (1).

Depuis cette époque, bien des chimistes ont essayé de reproduire l'expérience de Pelouze; mais on peut compter ceux qui, par hasard, ont été assez heureux pour voir leurs nombreuses tentatives couronnées d'un succès : Delffs, aux États-Unis (1871) (2); Vincent, en France (1880) (3), et Freund, en Allemagne (1890) (4).

Ces résultats contradictoires proviennent de ce que le sorbose ne préexiste pas dans le jus de sorbes et qu'il y apparaît sous des influences qu'on ne connaissait pas. Il m'a été impossible de déceler ce sucre, malgré l'emploi si sensible de la phénylhydrazine, dans du jus provenant des baies de *Sorbus aucuparia* Linné, *intermedia* Persoon et *latifolia* Persoon, les premières recueillies à divers états de maturation.

Pour résoudre le problème de la préparation du sorbose, j'ai donc examiné avec soin les transformations spontanées que peut subir le jus de sorbes. J'ai reconnu ainsi dans quelles conditions le sorbose prend naissance et j'ai pu en déduire le moyen de préparer ce sucre à volonté. Ce sont mes observations et mes expériences que je résumerai ici.

(1) *Ann. de Ph. et de Ch.*, 3^e série, t. 35, p. 222. — Pelouze avait appelé ce sucre *sorbine*; le nom de sorbose est plus conforme à la nomenclature actuelle.

(2) *Chem. News*, t. 24, p. 75.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 218.

(4) *Mon. f. ch.*, t. 41, p. 560.

Quand on abandonne à lui-même du suc de sorbes, il ne tarde pas à subir la fermentation alcoolique. En quelques jours, tous les sucres fermentescibles ont disparu, faisant place à une quantité correspondante d'alcool. Si on examine la liqueur en ce moment, on n'y trouve pas trace de sorbose, et l'on sait que ce sucre n'est pas attaqué par la levure. S'il préexistait dans le jus, on devrait le retrouver, sans être gêné cette fois par la présence des autres glucoses.

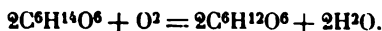
Lorsque la fermentation alcoolique est terminée, la fleur du vin (*Saccharomyces vini*) envahit la surface du liquide ; elle s'y développe en une pellicule d'un blanc mat, mince et fragile, unie au début, puis fortement plissée. Ce n'est pas elle qui produit le sorbose ; elle fait disparaître l'alcool à l'état d'eau et de gaz carbonique. Des moisissures diverses (*Penicillium glaucum* surtout) lui succèdent le plus souvent ; elles épuisent complètement le jus, mais ne donnent pas de sorbose.

Enfin, dans quelques cas, de petites mouches rougeâtres, attirées par l'odeur du liquide, viennent et déposent leurs œufs sur ses bords. La pellicule superficielle change alors complètement d'aspect ; elle devient, d'abord par place, gélatineuse et consistante ; de nombreuses larves y fourmillent, qui émergent ensuite, montent le long des parois et s'y transforment en insectes parfaits. Ceux-ci pondent à leur tour et, si la saison n'est pas trop avancée, de nombreuses générations de la petite mouche se succèdent ainsi. Les larves utilisent la membrane gélatineuse comme substratum, mais leur présence n'a, comme on le verra plus loin, qu'un rapport très indirect avec la production du sorbose ; elles disparaissent aux premiers froids et la membrane poursuit seule son développement. Comme cette membrane n'adhère presque pas aux parois du récipient, il arrive quelquefois, quand elle devient trop épaisse, que son poids l'entraîne au fond du liquide ; peu de jours suffisent pour qu'il en reparaisse une nouvelle.

Enfin, après un temps qui varie, suivant l'épaisseur du liquide, de quelques semaines à plusieurs mois, la dernière membrane perd sa translucidité ; elle se dessèche et prend une coloration verdâtre. Toutes les transformations successives sont alors terminées ; la liqueur sous-jacente réduit énergiquement le réactif cupro-potassique et renferme une forte proportion de sorbose.

Voici ce qui s'est passé : la membrane développée à la surface du jus de sorbes est formée par la réunion d'un nombre considérable de microbes spéciaux, soudés les uns aux autres par une substance gélatineuse. Dans les cultures jeunes, ces microbes sont

en bâtonnets immobiles, de 2 à 3 μ de longueur sur un demi μ environ d'épaisseur ; dans les cultures anciennes et épuisées, on ne voit plus que des granulations sphériques, ayant à peu près un demi μ de diamètre ; elles représentent probablement les spores. Sous l'influence oxydante de ces petits êtres, la sorbite contenue dans le jus perd une partie de son hydrogène et se transforme en sorbose, d'après l'équation suivante :



On peut s'assurer qu'il en est bien ainsi, non seulement par l'analyse du jus, répétée à divers moments de l'opération, mais surtout par la culture du microbe isolé dans un milieu artificiel additionné de sorbite (1). On voit cette substance disparaître peu à peu, tandis qu'une proportion de sorbose de plus en plus grande la remplace. Comme milieu artificiel, je me suis servi d'une solution de peptone à 1 0/0, additionnée de sels minéraux ou d'une décoction de levure. J'ai cultivé aussi ce microbe sur du jus de cerises, débarrassé de sucre par fermentation, puis filtré à la bougie de porcelaine. Ce jus ayant été placé dans un cristalliseur assez grand pour que la couche n'ait que 1 centimètre et demi d'épaisseur, toute la sorbite qu'il contenait a été transformée en sorbose en cinq à six jours.

Le microbe qui provoque cette transformation est apporté dans le jus de sorbes par la petite mouche, qui est la mouche du vinaigre (*Drosophila cellaris* Macquart). Ayant placé dans une étuve, vers la fin du mois d'août, un cristalliseur contenant un liquide favorable (vin et vinaigre), j'y aperçus, après quelques jours, une culture d'aspect caractéristique, développée en ligne sinueuse à la surface ; une petite mouche du vinaigre, venue peut-être de fort loin, était tombée dans le liquide ; après bien des efforts et du chemin parcouru à la nage, elle avait fini par mourir ; je la retrouvai, à l'une des extrémités de la ligne sinueuse, au milieu d'une auréole beaucoup plus large, témoignant de ses dernières luttes contre la mort. Il est manifeste que cette petite mouche, née au

(1) Freund, qui a réussi à préparer du sorbose, avait déjà constaté la disparition de la sorbite au cours de l'opération et en avait même conclu que le sorbose devait prendre naissance par oxydation de la sorbite (*loc. cit.*). Il n'est pas inutile d'ajouter, pour mettre la question au point, que d'autres substances très abondantes dans le jus de sorbes (notamment l'acide malique) disparaissent en même temps que la sorbite et, d'autre part, que Delffs attribue l'apparition du sorbose à une fermentation spéciale de l'acide malique (*loc. cit.*). Pour Freund, ce sont les moisissures qui produisent le sorbose.

sein d'une culture antérieure, avait le corps recouvert de germes ; partout, sur son sillage, elle en avait ensemencé le liquide.

La bactérie du sorbose existe aussi fréquemment dans le vinaigre ; elle apparaît presque toujours dans le mélange d'un volume de ce liquide avec un volume de vin rouge et deux d'eau. Je la crois, du reste, sinon identique au *Bacterium xylinum* de Brown, du moins très rapprochée de celui-ci.

Voici maintenant comment on peut, d'après ces observations, préparer le sorbose. On commence par se procurer le ferment spécifique en abandonnant à l'air, en plusieurs endroits, le mélange de vin et de vinaigre indiqué plus haut, ou même du jus de sorbes débarrassé de sucre par fermentation, puis étendu d'un volume d'eau. Quand le microbe se développe à la surface de ces liquides, on le reconnaît facilement à ses colonies gélatineuses, plus épaisses et plus opaques dans leur partie centrale. Ces colonies deviennent très vite confluentes et forment alors une membrane si résistante qu'on peut l'enlever d'une seule pièce.

Une fois en possession du ferment, on l'ensemence sur un liquide nutritif contenant de la sorbite. On peut prendre pour cela, soit un milieu artificiel, soit un suc de fruits. Dans le premier cas, on prépare une solution de peptone à 1 0/0, convenablement minéralisée (1), ou une décoction de levure, et on y ajoute quelques centièmes de sorbite. J'ai essayé avec succès jusqu'à 5 0/0. Dans le second, on attend d'abord que la fermentation alcoolique soit terminée, puis on filtre avec soin. La stérilisation par la chaleur convient peu, du moins pour le suc de sorbes ; elle le rend d'autant plus bactéricide que la durée du chauffage est plus longue et la température plus élevée ; d'autant moins, au contraire, que le jus est plus dilué. En pratique, on ajoutera environ un demi à un volume d'eau et l'on maintiendra seulement quelques minutes à l'ébullition. Je me suis servi de cerises et de plusieurs espèces de sorbes, mais on pourrait probablement utiliser tous les autres fruits des mêmes familles, car ils renferment aussi de la sorbite, d'après les recherches de MM. Vincent et Delachanal (2).

(1) Par exemple :

Phosphate monopotassique.....	0,100
— de sodium cristallisé.....	0,100
Chlorure de calcium fondu.....	0,100
Sulfate de magnésium cristallisé.....	0,060
(Pour un litre de liquide.)	

(2) *Comptes rendus*, t. 100, p. 354.

Dans tous les cas, le liquide nettement acide et n'ayant que quelques centimètres d'épaisseur est ensemencé, puis maintenu vers $+ 25^{\circ}$. Dès que son action réductrice sur le réactif de Fehling cesse d'augmenter, on le purifie par le sous-acétate de plomb, à la manière ordinaire. Quand on est parti d'une culture en milieu artificiel, le liquide purifié et concentré donne un sirop se prenant en masse cristalline. Quand, au contraire, on a utilisé un suc de fruits, il faut reprendre le sirop par l'alcool. On ajoute au mélange juste assez d'acide sulfurique pour précipiter les substances qui gêneraient la cristallisation du sorbose, puis, après repos suffisant, on décante et on chasse l'alcool par distillation dans le vide.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

N° 87. — Sur le dichloralglucose et sur le monochloral-glucosane; par M. J. MEUNIER.

En 1889, époque à laquelle j'ai fait connaître les combinaisons des aldéhydes avec la mannite ou la sorbite, obtenues par l'action à froid d'un acide déshydratant, j'avais été conduit à rechercher une réaction semblable entre le glucose et certaines aldéhydes. J'ai reconnu de la sorte que le chloral, autrement dit « aldéhyde trichlorée », donnait lieu à une réaction avec le glucose en présence des déshydratants, et j'avais signalé le fait dans un mémoire publié aux *Annales de chimie et de physique* (1). Depuis, j'ai repris cette étude. Les travaux de M. Heffter, qui a fait connaître le chloral-glucose, complétés par ceux de MM. Hanriot et Richet, où la même substance est désignée sous le nom de chloralose, et par ceux de MM. Petit et Polonowsky, lui ont donné du reste un nouvel intérêt.

A l'acide chlorhydrique, employé comme déshydratant dans mes premières expériences, j'ai substitué l'acide sulfurique, et j'ai obtenu non seulement le monochloralglucose ou chloralose, mais encore deux produits nouveaux, bien cristallisés, dérivés, l'un du glucose, l'autre de son anhydride, le glucosane.

Voici comment il convient d'opérer.

On triture dans un mortier 85 grammes d'hydrate de chloral avec 130 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° . L'acide s'emparant de l'eau de l'hydrate met en liberté le chloral qui surnage. On ajoute 100 grammes de glucose réduit en poudre fine et l'on continue à malaxer. Au commencement de l'attaque, le glucose prend une teinte brune qui ne tarde pas à s'éclaircir. C'est à ce

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 22, p. 413 (note).

moment surtout que s'accomplit la réaction, comme l'indiquent le dégagement de chaleur et la disparition rapide des fragments de glucose qui ne se dissolvaient pas d'abord. Le mélange forme bientôt un tout d'apparence homogène et visqueuse. Après quelques minutes, on verse le contenu du mortier dans un vase rempli d'eau, afin de séparer l'acide sulfurique et l'excès des produits qui ne sont pas entrés en combinaison. Le résidu insoluble, lavé à diverses reprises, présente une teinte grise, il est recueilli et égoutté sur le filtre, puis cristallisé dans l'alcool bouillant additionné d'un peu de noir animal pour la décoloration.

Ce produit est un mélange de trois corps différents : le premier est séparé par l'alcool froid, le second par l'éther, et le troisième n'est soluble que dans l'alcool bouillant.

Le premier, cristallisé en aiguilles fusibles à 185-187°, possède les propriétés que les auteurs assignent au chloralose. Comme il est soluble dans l'eau, on ne le retrouve qu'en faibles proportions dans le mélange qui a subi les lavages.

Le deuxième produit est le *dichloralglucose* et le troisième le *chloralglucosane*.

Dichloralglucose $C^6H^{10}O^4(OC^2Cl^3)^2$. — Il est cristallisé en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans 300 parties d'alcool et dans 45 parties d'éther vers 20° ; il fond à 225° environ. Il résiste à l'action des acides.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

Matière.....	0,387 ^{gr}
Chlore.....	0,186
Soit 0/0.....	48.1

La formule $C^{10}H^{10}Cl^6O^6$ exige :

Cl 0/0	48.52
--------------	-------

Monochloralglucosane $C^6H^9O^4(OC^2Cl^3)$. — Ce composé forme des lamelles nacrées fusibles vers 225° ; ces lamelles, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, sont solubles dans l'alcool bouillant ou solubles dans 1000 parties d'éther environ et inattaquables par les acides.

Analyse.

Matière.....	0,171 ^{gr}
Chlore.....	0,0626
Soit 0/0.....	36.6

La formule $C^6H^9Cl^3O^5$ exige :

Cl 0/0 36.53

On parvient à réduire ces deux corps par le zinc et l'acide acétique bouillant; il se forme du chlorure de zinc facile à caractériser, et une matière qui réduit la liqueur de Fehling, mais qui paraît différente du glucose.

N° 88. — Action des chlorures d'acides sur les éthers oxydes des naphthols en présence du chlorure d'aluminium; par M. L. ROUSSET.

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 65), j'ai fait connaître les résultats obtenus par l'action des chlorures d'acides sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium. Dans tous les cas examinés, il s'est produit deux acétones isomères, dont l'une a été isolée à l'état de pureté par l'emploi de l'acide picrique.

Il était naturel de penser que les chlorures d'acides, en réagissant sur les éthers oxydes des naphthols, devaient donner naissance en même temps à plusieurs acétones isomères.

Cette étude a déjà été faite par MM. L. Gattermann, R. Ehrhardt et H. Maisch (*Ber.*, t. 23, p. 1199). Ils n'ont isolé dans tous les cas qu'une acétone cristallisée.

Je me propose de montrer que, dans ce cas encore, l'acide picrique convient très bien pour séparer les divers isomères qui se produisent. Je reviendrai d'ailleurs prochainement sur la constitution des composés obtenus.

J'ai opéré sur l' α - et le β -méthoxynaphtalène obtenus par l'action de l'iodure de méthyle sur l' α - et le β -naphtol en présence de la potasse alcoolique. Ces éthers, débarrassés de phénol par agitation avec la soude, ont été purifiés par distillation dans le vide.

I. — Action du chlorure de butyryle sur l' α -méthoxynaphtalène.

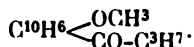
On place dans un ballon 133 grammes de chlorure d'aluminium que l'on recouvre de sulfure de carbone. On fait tomber par petites portions une solution sulfocarbonique contenant : 1 molécule d' α -méthoxynaphtalène ; 1 molécule de chlorure de butyryle.

On observe un dégagement théorique d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction, qui constitue une masse brune épaisse, est versé dans l'eau, de façon à décomposer la combinaison double ;

puis on lave la solution sulfocarbonique successivement à l'eau pure, à l'eau additionnée de carbonate de sodium et enfin à l'eau pure. On distille le sulfure de carbone, et le résidu, rectifié dans le vide, bout à 205° sous 6 millimètres.

On obtient ainsi, avec de bons rendements, un mélange de propyl- α -méthoxynaphtylènécétones.

Le produit obtenu se solidifie; on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool et l'on obtient finalement des lamelles blanches fusibles à 49-50° et qui, à l'analyse, fournissent les nombres relatifs à la formule

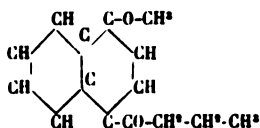


Matière.....	0,2815
Eau	0,1766
Acide carbonique.....	0,8145

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	6.97	7.01
C 0/0....	78.91	78.95

Ce composé, qui est le produit principal de la réaction, répondrait, d'après les observations de R. Ehrhard et H. Maisch, à la formule de constitution



Ces auteurs n'ont établi que la constitution de l'acétone fusible à 78-79°, obtenue par l'action du chlorure d'acétyle sur l' α -méthoxynaphtalène, produit unique de leur réaction, tandis que, dans le cas du chlorure de butyryle, on obtient trois isomères, comme va le montrer ce qui suit.

L'acétone précédente, en solution alcoolique, fournit un picrate cristallisé en belles aiguilles rouges fusibles à 90° et qui, à l'analyse, donnent la teneur en acide picrique du composé de formule



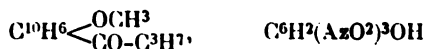
	Trouvé.	Théorie.
Acide picrique 0/0.....	49.25	49.99

Les eaux-mères alcooliques provenant de la cristallisation de

cette acétone fournissent un corps liquide bouillant à 222-226° sous 24 millimètres.

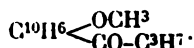
Ce composé, traité par son poids d'acide picrique et en solution alcoolique, abandonne par refroidissement un picrate cristallisé en aiguilles chatoyantes, jaunes, fusibles à 101-102° et qui, après deux nouvelles cristallisations, constituent des aiguilles de même couleur et de même forme, fusibles à 103-104°.

Ce picrate répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Acide picrique 0/0.....	49.37	49.99

Mis en suspension dans l'eau et décomposé par le carbonate de sodium, à la température du bain-marie, ce picrate fournit un corps que l'on recueille par agitation avec l'éther et qui cristallise. Après plusieurs cristallisations dans la ligroïne légère, on obtient des cristaux ayant la forme de rhomboédres incolores. Ce corps fond à 33-34° et répond à la formule



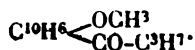
Analyse.

Matière.....	0,3118 ^{gr}
Eau.....	0,1997
Acide carbonique.....	0,8975

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	7.11	7.01
C 0/0.....	78.50	78.95

Les eaux-mères alcooliques du picrate précédent, traitées par le carbonate de soude et l'eau, après distillation de l'alcool, fournissent un composé huileux que l'on recueille par agitation avec l'éther et que l'on distille dans le vide. On obtient ainsi un corps liquide huileux, d'odeur agréable, faiblement coloré en jaune, bouillant à 212-217° sous 18 millimètres et qui répond à la formule



Analyse.

Matière.....	0,3525 ^{gr}
Eau.....	0,2215
Acide carbonique.....	1,024

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	6.98	7.01
C 0/0.....	79.22	78.95

Ce composé, traité à nouveau par l'acide picrique, ne fournit pas de picrate cristallisé.

On voit donc que le chlorure de butyryle, en réagissant sur l' α -méthoxynaphtalène en présence du chlorure d'aluminium, fournit trois acétones isomères que l'on peut isoler au moyen de l'acide picrique :

- 1° Une acétone fusible à 49-50°, donnant un picrate fusible à 90°;
- 2° Une acétone fusible à 33-34°, donnant un picrate fusible à 103-104°;

3° Une acétone liquide bouillant à 212-217° sous 18 millimètres, qui doit contenir un peu des deux premières modifications. Les deux dernières se formant d'ailleurs en petite quantité.

Le mélange des trois acétones donne avec l'acide picrique un picrate fusible à 90°, permettant d'obtenir la première modification. Les eaux-mères, traitées par le carbonate de sodium, fournissent les deux autres acétones, que l'on sépare comme on l'a dit plus haut.

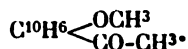
II. — Action du chlorure d'acétyle sur le β -méthoxynaphtalène.

On opère comme dans le cas précédent, en remplaçant le chlorure de butyryle par le chlorure d'acétyle. Néanmoins, pour que la réaction soit régulière, il est nécessaire de plonger le ballon dans l'eau tiède dès le début de la réaction. De plus, on doit agiter souvent, afin que la combinaison double qui se dépose ne vienne pas recouvrir le chlorure d'aluminium.

En traitant le produit final de la réaction à la manière ordinaire, on obtient un corps bouillant à 179-183° sous 6 millimètres et qui se solidifie.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient de beaux cristaux incolores, fusibles à 57°. Cette acétone, déjà décrite par

Gattermann, R. Ehrhardt et H. Maisch comme fusible à 57-58°, donne à l'analyse les nombres relatifs à la formule



Matière.....	0,3946 ^{gr}
Eau.....	0,2099
Acide carbonique.....	1,1309

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	5.91	6.00
C 0/0.....	78.16	78.00

Cette acétone, dont les auteurs précédents n'ont pas établi la constitution, fournit en solution alcoolique un picrate cristallisé en belles aiguilles chatoyantes, jaunes, fusibles à 135-136°, répondant, comme le montre l'analyse ci-dessous, à la formule



	Trouvé.	Théorie.
Acide picrique 0/0.....	52.93	53.38

Les eaux-mères de cristallisation de l'acétone donnent un liquide faiblement coloré en jaune, bouillant à 187-189° sous 13 millimètres.

Ce corps, en solution alcoolique, traité par l'acide picrique, fournit un picrate cristallisé en aiguilles jaunes chatoyantes, fusibles à 135-136°. Ce picrate, décomposé par le carbonate de sodium, régénère l'acétone précédente fusible à 57° et bouillant à 205° sous 22 millimètres.

Les premières eaux-mères alcooliques du picrate, décomposées par le carbonate de sodium, donnent un composé huileux que l'on recueille par agitation avec l'éther, mais qui, après distillation de l'éther, forme un volume si faible qu'on n'a pu le distiller pour le purifier.

Néanmoins, cette expérience montre que, dans ce cas, il se fait, en opérant comme il a été dit, deux acétones isomères; la modification liquide étant très peu importante.

De ce qui précède il résulte que les chlorures d'acides, en réagissant sur les éthers oxydes des naphtols, donnent naissance à plusieurs cétones-phénols isomères, et l'acide picrique permet encore ici d'en séparer un certain nombre à l'état de pureté.

Je me propose de continuer ces recherches et d'obtenir quelques dérivés des acétones précédemment décrites.

(Laboratoire de M. Barbier, Faculté des sciences de Lyon.)

N° 89. — Sur quelques dérivés iodés de l'anisol et sur un cas de migration de l'atome d'iode; par M. Frédéric REVERDIN.

Supposant que les dérivés iodés de l'anisol pourraient présenter un certain intérêt au point de vue thérapeutique, soit comme transporteurs d'iode, soit comme pouvant être susceptibles (tout au moins les produits de substitution en ortho) de se transformer dans l'organisme en dérivés du gaïacol, dont on connaît les bons effets, j'ai préparé quelques-unes de ces substances que, par l'entremise obligeante des « Farbwerken vormals Meister Lucius und Brüning » M. le Dr Heinz a bien voulu expérimenter physiologiquement. L'o.-iodanisol a été aussi examiné par MM. Dr^s Curchod et Dupraz. Quoique les produits en question ne paraissent pas susceptibles, d'après le résultat de ces recherches, de recevoir une application pratique, je me permets cependant de rendre compte des recherches chimiques que j'ai faites à cette occasion, car ces composés n'ont pas encore, à ma connaissance, été décrits, et ces recherches m'ont conduit à constater un cas intéressant de migration atomique.

Ortho-iodanisol $C^6H^4.OCH^3.1.1.2$. — Obtenu par décomposition du dérivé diazoïque de l'o.-anisidine au moyen de l'iodure de potassium, il se dépose pendant la réaction sous la forme d'une huile fortement colorée qu'on obtient incolore ou très légèrement ambrée après deux distillations à la vapeur d'eau en présence d'acide sulfureux. Le rendement est de 90 0/0 de la théorie.

L'o.-iodanisol est une huile lourde, d'une densité de 1.8 à 20°; il distille à 239-240° sous 730 millimètres de pression et possède une odeur aromatique très pénétrante. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool, très soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le benzène. Il fournit avec l'acide sulfurique concentré à froid une émulsion.

Ortho-iodo-para-nitro-anisol $C^6H^3.OCH^3.1. AzO^3.1.2.4$. — J'ai préparé ce dérivé soit en introduisant peu à peu deux parties d'o.-iodanisol dans un mélange refroidi à 0° d'une partie d'acide nitrique fumant du poids spécifique de 1.5 et d'une partie d'acide acétique, soit en introduisant peu à peu l'acide nitrique de même densité et refroidi dans la solution de deux parties d'o.-iodanisol dans une partie d'acide acétique.

Dans le premier cas, le mélange se concrète en général après l'introduction du premier tiers de l'o.-iodanisol et l'on peut ajouter le reste en refroidissant seulement de temps en temps; dans le second cas, il est nécessaire à la fin de l'opération de chauffer quelques instants au bain-marie pour terminer la réaction; le produit final doit se solidifier assez vite par le refroidissement.

Après avoir lavé le produit brut à l'eau, puis au carbonate de soude on le fait cristalliser à deux reprises dans de l'alcool dans lequel on a fait passer un courant d'acide sulfureux.

On obtient 60 0/0 du rendement théorique en o.-iod-p.-nitranisol cristallisé.

Ce dérivé cristallise soit dans l'alcool, soit dans la benzine en belles aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 95-96°, il distille avec la vapeur d'eau.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3.OCH^3.I.AzO^2$.
I 0/0	45.36	45.52

Il se forme en outre dans la réaction des produits secondaires, entr'autres un composé cristallisant en beaux prismes de la couleur du bichromate de potasse, fusibles à 63-64° et renfermant 67.70/0 d'iode.

Ortho-iodo-para-anisidine $C^6H^3.OCH^3.I.AzH^3.1.2.4$. — Cette base obtenue par réduction du composé nitré au moyen du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, est un peu soluble dans l'eau froide, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante d'où elle se dépose en belles aiguilles blanches, fusibles à 74-75°; elle distille avec la vapeur d'eau et cristallise dans l'alcool étendu, elle est soluble à froid dans l'alcool éthylique et dans l'alcool méthylique d'où l'eau la précipite en aiguilles. Elle est soluble à chaud dans la ligroïne d'où elle se dépose en feuillets blancs. Sa solution aqueuse, additionnée de $FeCl^3$ donne au bout de peu de temps une coloration violette puis laisse déposer des flocons brunâtres; son dérivé diazoïque fournit avec l'acide naphtol sulfonique ($OH.HSO^3.1.4$) une matière colorante rouge dont la nuance est semblable à celle que donne le dérivé diazoïque de la p-anisidine. Son sulfate, moins soluble que le chlorhydrate cristallise en belles aiguilles blanches; son picrate cristallise dans l'eau en prismes jaune soufre et dans l'alcool en prismes ou en feuillets brillants, il se décompose vers 207°.

Analyse du chloroplatinate.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^3.OCH^3.I.AzH^3.HCl)^2PtCl^4$
Pt 0/0	21.65	21.34

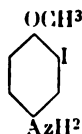
La *thio-urée* correspondante $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OCH}^3 \cdot \text{I} \\ \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OCH}^3 \cdot \text{I} \end{smallmatrix}$ cristallise en aiguilles blanches fusibles à 194-195°, insolubles dans l'eau et presque complètement insolubles dans la plupart des autres dissolvants.

Son dérivé acétylé cristallise dans l'eau en feuillets blancs et transparents, fusibles à 152-153°, il est facilement saponifié par une ébullition peu prolongée avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OCH}^3 \cdot \text{I} \cdot \text{Az} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{O} \end{smallmatrix}$
Az 0/0.....	4.78	4.82

L'o-iodanisidine, traitée en solution alcoolique, par l'amalgame de sodium, a donné de la p.-anisidine qui a été caractérisée par son point de fusion et la réaction colorée (violette) qu'elle fournit avec le perchlorure de fer ainsi que par ses autres propriétés. Elle possède donc la constitution



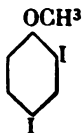
la position de l'iode étant déterminée par le mode de formation de l'iodanisol qui a servi de point de départ à sa préparation.

Diiodanisol $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OCH}^3 \cdot \text{I} \cdot \text{I} \cdot 2.4$. — Ce composé a été préparé en décomposant le dérivé diazoïque de la base ci-dessus en présence d'iodure de potassium. Il se dépose pendant sa réaction sous la forme d'une huile brune qui se concrète par le refroidissement et qu'on purifie le mieux par distillation avec la vapeur d'eau en présence d'acide sulfureux. On l'obtient tout à fait pur en le dissolvant dans l'acide acétique et précipitant cette solution par l'eau, puis en le faisant cristalliser dans l'alcool étendu ou dans la benzine. Il cristallise en gros feuillets prismatiques, fusibles à 68-69°, insolubles dans l'eau, très solubles dans les dissolvants organiques; il cristallise quelquefois dans l'acide acétique en belles aiguilles blanches.

Analyse.

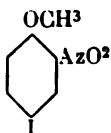
	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OCH}^3 \cdot \text{I} \cdot \text{I}$
I 0/0.....	70.47	70.55

Ce diiodanisol correspond, d'après son mode de formation à la constitution suivante :

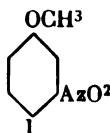


Para-iodanisol $C^6H^4.OCH^3.I$ 1.4. — La préparation du p-iodanisol est exactement semblable à celle de son isomère, mais ce dérivé, qu'on purifie également le mieux par distillation avec la vapeur d'eau, est solide. Il cristallise en feuillets blancs perlés, gras au toucher, fusibles à 51-52° et distille à 237° sous une pression de 726 millimètres. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des dissolvants organiques d'où il cristallise facilement et possède une odeur rappelant celle de l'anis.

La *nitration* du p-iodanisol a conduit à un résultat inattendu en ce sens qu'au lieu d'obtenir les deux isomères mononitrés théoriquement possible



et



j'ai pu isoler du produit de la réaction un composé fusible à 95-96° qui constitue l'*o-iod-p-nitranisole* et un second dérivé mononitré fusible à 73° qui est peut-être le *p-iod-o-nitranisole*.

Lorsqu'on introduit peu à peu deux parties de p-iodanisol en poudre fine dans une partie d'acide nitrique du poids spécifique de 1.5 bien refroidi dès le début par un mélange de glace et de sel, les premières additions provoquent une réaction assez violente et il y a dégagement de vapeur d'iode, mais après avoir introduit le premier tiers du p-iodanisol on peut continuer l'opération de la manière indiquée pour le dérivé ortho. Le produit brut lavé à l'eau puis au carbonate de soude est cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool renfermant de l'acide sulfureux. Pour l'obtenir complètement pur il est encore nécessaire de le faire cristalliser dans 10 parties d'acide acétique étendu de la moitié de son volume d'eau. Le dérivé mononitré se dépose alors en belles aiguilles blanches, fusibles à 95-96° et possède exactement les mêmes caractères que l'iodnitranisole obtenu en partant de l'o-iodanisole.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3.OCH^3.I.AzO^0.$
I 0/0.....	45.10	45.52

Ce dérivé a été transformé en *base*, qui a été trouvé absolument identique à l'o.-iod-p.-anisidine.

Analyse du chloroplatinate.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^3.OCH^3.I.AzH^3.HCl)^2PtCl^4.$
Pt 0/0	21.44	21.65

Le *chlorhydrate* de cette base, le *chloroplatinate*, le *sulfate*, le *picrate*, la *thio-urée correspondante*, le dérivé *acétylé*, le *diiodanisol* ont exactement les mêmes propriétés que les dérivés correspondants de la base o.-iod-p.-anisidine.

Analyse du dérivé acétylé.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3.OCH^3.I.Az<\overset{H}{C}^6H^3O.$
Az 0/0	5.06	4.82

Enfin la base en question a fourni à la réduction au moyen de l'amalgame de sodium de la p-anisidine qui a été identifiée par son point de fusion, sa cristallisation et la réaction violette qu'elle donne avec $FeCl^3$.

Pour plus de sûreté encore, j'ai prié M. Francis Pearce, assistant de M. le professeur Duparc, de mesurer les cristaux des *picrates* préparés avec les bases obtenues en partant du dérivé nitré de l'ortho et du para-iodanisol et voici les résultats qu'il a eu l'obligeance de me communiquer et pour lesquels je lui adresse ici tous mes remerciements.

« Ces deux corps semblent être, autant que l'on peut en juger, identiques au point de vue cristallographique; les angles qui figurent ci-dessous sont le résultat des moyennes de mesures faites sur un grand nombre de chaque espèce.

« Les différences qui ont été observées entre ces deux sortes de cristaux, ne sont que de quelques minutes; elles peuvent, dans ce cas, être attribuées à des erreurs d'expérience, certaines faces étant striées ou imparfaites. Cela ressort, du reste, encore d'une série de calculs directs et inverses qui ont été effectués en partant de la face $b^{1/2} \equiv (111)$ comme face primitive, mais en choisissant dans les différents calculs les divers angles que forme cette face.

« On a trouvé, dans les différents cas, des valeurs voisines pour les paramètres et les calculs inverses ont permis de juger la confiance que l'on pouvait accorder aux mesures. De nouvelles mesures effectuées conduisirent aux angles qui figurent ci-dessous.

« Ces cristaux sont assez gros, de couleur jaune brunâtre, en général allongés suivant l'axe vertical et aplatis selon $h^2 = (100)$, ils présentent les faces du macropisme $h^3 = (210)$, le pinacoïde $h^1 = (100)$ et la protopyramide $b^{1/2} = (111)$.

« La brachydiagonale est axe des x .

« On observe un clivage suivant g^1 et la face h^1 est généralement striée.

Système du prisme rhomboïdal droit.

$$a : b : c = 1.7800 : 1 : 0.5265.$$

Angles des normales.

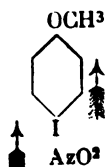
	Observé.	Calculé.
$b^{1/2} . b^{1/2} = (111) (\bar{1}\bar{1}1) \dots\dots\dots$	53° 14	"
$b^{1/2} . h^{1/2} = (111) (\bar{1}11) \dots\dots\dots$	29, 21	"
$h^{1/2} . b^{1/2} = (111) (\bar{1}\bar{1}1) \dots\dots\dots$	62, 20'	62, 16
$h^1 . h^3 = (100) (210) \dots\dots\dots$	41, 54'	41, 40
$h^3 . b^{1/2} = (210) (111) \dots\dots\dots$	60, 43	60, 44'.30''
$h^3 . b^{1/2} = (210) (\bar{1}11) \dots\dots\dots$	83, 22'	83, 37'

« *Propriétés optiques.* — Sur h^1 , p et g^1 extinctions à 0°. En lumière convergente, on voit que h^3 est perpendiculaire à la bissectrice aiguë.

« Polychroïsme sur g^1 , la vibration du plan des axes est jaune verdâtre, nm = jaune brun.

« Les caractères optiques sont les mêmes pour les deux sortes de cristaux. »

Tous ces faits permettent de supposer que le composé iodonitré qui prend naissance comme produit principal de la nitration du p.-iodanisol dans les conditions indiquées, constitue l'-*o*-iod-p.-nitranisol; il se formerait par suite de la *migration* de l'atome d'iode, de la place 4 qu'il occupait primitivement dans la molécule à la place 2, ce qui permettrait au groupe AzO^3 d'entrer en position 4.



Il sera important, en présence de ce fait, de déterminer la constitution exacte du second dérivé iodo-mononitré, fusible à 73°, qui se forme dans la réaction, ce que je n'ai pu faire jusqu'ici, n'ayant pas suffisamment de produit.

Il sera aussi intéressant de rechercher des cas analogues dans les dérivés iodonitrés préparés par nitration des dérivés iodés ainsi que dans les dérivés chloro et bromonitrés et je me réserve de faire de nouvelles recherches dans cette direction; ce sujet pourrait avoir une certaine importance, au point de vue de la détermination de la constitution, et son étude pourrait conduire à la revision de quelques formules de constitution établies d'après le mode de formation et admises jusqu'ici.

Iodo-nitranisol, fusible à 73°, $C^6H^3.OCH^3.I.AzO^3.1.4.2 (?)$. — Ce produit a été retiré de l'alcool et de l'acide acétique de cristallisation de l'isomère fusible à 95-96°, où il se trouve mélangé, en outre, avec un produit secondaire fusible à 86-87°. On l'en a séparé par des cristallisations répétées dans l'alcool, puis dans l'acide acétique étendu et enfin dans la benzine; il est plus soluble que son isomère et cristallise de la benzine en belles aiguilles, très légèrement colorées en jaune, fusibles à 73°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3.OCH^3.I.AzO^3.$
I 0/0.....	45.45	45.52

Ce dérivé se réduit un peu moins facilement que son isomère, car il fond pendant la réaction en une huile qui s'attaque lentement; la base qui en résulte distille avec la vapeur d'eau et donne des sels qui paraissent plus facilement solubles que ceux de son isomère; son dérivé diazoïque fournit par décomposition, au moyen de l'iodure de potassium, un *di-iodanisol* présentant, comme point de fusion et solubilité, les mêmes caractères que le diiodanisol $C^6H^3OCH^3.I.I.1.2.4$ déjà décrit, ce qui ferait supposer que l'iodo-nitranisol fusible à 73° a la constitution indiquée; si je la donne dubitativement, c'est que j'estime que des recherches ultérieures sont encore nécessaires à ce sujet.

Enfin, le troisième produit que j'ai retiré en petite quantité des eaux mères, cristallise le mieux dans un mélange de benzine et de toluène ou dans l'alcool; après des purifications répétées, il est en aiguilles complètement blanches, fusibles à 87°, qui ont donné à l'analyse 11,89 0/0 et 11,93 0/0 d'iode; il renferme de l'azote et constitue peut-être, d'après la manière dont il se comporte à la

réduction, un mélange de dinitranisol et d'un produit iodonitré ou simplement iodé qui serait retenu avec énergie.

M. le Dr Heinz m'a communiqué, comme suit, le résultat des essais physiologiques qu'il a faits avec un certain nombre des dérivés dont il vient d'être question :

« *O.-iodanisol*. — Il est sans action interne remarquable, fortement antiseptique et constitue un excitant local énergique.

« *P.-iodanisol*. — Sans action interne, il ralentit, sans l'arrêter complètement, le développement des bactéries et les phénomènes de décomposition, il agit comme excitant local.

« *Di-iodanisol* (OCH³.I.I4.2.4. — Sans action interne, il en a encore moins sur le développement des bactéries que le composé précédent et il n'est que faiblement excitant.

« *O-iod-p.-acétanisidine*. — Elle est dépourvue d'action excitante locale, elle en a fort peu sur le développement des bactéries et prise intérieurement, à forte dose, elle produit un léger assoupissement.

« *Iodacétanisidine* (préparée en partant du p.-iodanisol) (1). — Elle présente les mêmes caractères que la précédente; prise à forte dose, elle produit un très léger assoupissement.

« Les quatre derniers composés dont il vient d'être question ne sont doués que de *très faibles* propriétés antiseptiques. On a recherché si ces substances seraient susceptibles comme l'iodoforme, d'éliminer l'iode dans certaines conditions. Tel n'est pas le cas, spécialement, lorsqu'on les met en contact avec les tissus animaux. Dans les essais d'injections sous-cutanées ou d'introduction dans les plaies, on n'a pas constaté que de l'iode ait été mis en liberté, car on n'a pas retrouvé d'iodure alcalin dans l'urine.

« Enfin, on a encore essayé si ces substances provoqueraient une action directe en les introduisant dans des plaies infectées artificiellement et on a constaté qu'aucune d'elles n'est susceptible d'empêcher la suppuration. »

Il me paraît résulter, entre autres, des travaux de M. le Dr Heinz, deux faits qui peuvent avoir leur intérêt pour des recherches futures, c'est que la position (ortho ou para) de l'iode dans les iodanisols a une influence sur le pouvoir antiseptique et sur le caractère excitant du composé et en second lieu, que l'introduction d'un second atome d'iode dans la molécule atténue ces propriétés.

D'après les recherches physiologiques des Drs Curchod et Du-

(1) Cette substance est en réalité la même que la précédente, elle avait été remise à M. le Dr Heinz avant que j'eusse constaté l'identité des deux produits et de fait le résultat des essais physiologiques a été le même.

praz, l'o.-iodanisol ne semble pas agir activement sur les animaux tuberculeux, du moins employé en injections et il est relativement peu toxique.

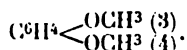
Je ne terminerai pas sans remercier mon assistant, M. le D^r H. Kauffmann, qui a bien voulu faire les analyses des divers dérivés dont il vient d'être question.

N° 90. — Sur la vératrylamine ; par M. Ch. MOUREU.

Au cours des expériences préliminaires qui m'ont conduit à établir par synthèse directe la constitution de l'eugénol (voir le mémoire suivant), j'ai eu l'occasion de préparer en quantité notable une amine aromatique dérivant du vétratol et que, pour cette raison, j'appellerai vératrylamine. C'est l'étude de cette base nouvelle qui fait l'objet du présent mémoire.

Nous établirons plus loin que la vératrylamine a pour formule de constitution $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \swarrow \text{AzH}^3 (1) \\ \searrow \text{OCH}^3 (3) \\ \text{OCH}^3 (4) \end{matrix}$. On l'obtient en réduisant le nitrové-

tratol correspondant $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \swarrow \text{AzO}^3 (1) \\ \searrow \text{OCH}^3 (3) \\ \text{OCH}^3 (4) \end{matrix}$, qui prend lui-même naissance dans l'action de l'acide nitrique sur le vétratol



Action de l'acide nitrique sur le vétratol. Mononitrovétratol et dinitrovétratol. — Le vétratol est attaqué très facilement à froid par l'acide nitrique concentré ou étendu.

1° Avec l'acide nitrique fumant, on obtient directement un dérivé dinitré. A 200 grammes d'acide marquant 49° au pèse-acides et contenu dans un ballon entouré de glace, on ajoute peu à peu 50 grammes de vétratol dissous dans 50 grammes d'acide acétique cristallisable. L'attaque est très vive. La liqueur se colore fortement ; bientôt elle se prend en masse. Au bout d'une demi-heure environ, on verse le tout dans 1,500 centimètres cubes d'eau. Le produit cristallin qui se précipite est essoré à la trompe et lavé à l'eau ; on le fait cristalliser dans l'alcool. Il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes blanchâtres, fondant à 128-130°. Un dosage d'azote montre que ce produit est un dinitrovétratol :

Substance.....	0gr, 141
V.....	15cc, 5
t.....	18°, 5
H.....	770mm
d.....	1.165

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO})^2(\text{OCH}^3)^2$
Az 0/0	12.75	12.28

Avec les proportions ci-dessus, on obtient 80 grammes de produit.

D'après M. Merck (1), l'action de l'acide nitrique fumant sur le vétratol fournirait le dérivé mononitré, et ce n'est que par une action prolongée que le dérivé dinitré se formerait. Nous avons constaté, au contraire, que, par l'attaque du vétratol par l'acide nitrique fumant, même si l'on entoure le mélange de glace, on obtient d'emblée le dinitrovétratol.

2° Lorsqu'on traite le vétratol par l'acide nitrique ordinaire, il se forme surtout un dérivé mononitré. Le même corps se forme quand on se sert d'acide nitrique étendu de son volume et mieux de deux fois son volume d'eau.

On verse peu à peu, dans 200 centimètres cubes d'acide nitrique, 50 parties de vétratol dissous dans 50 grammes d'acide acétique. Le mélange s'échauffe et il est bon de le refroidir. Il se prend bientôt en masse. On attend une heure environ pour laisser la réaction se compléter, et on verse le tout dans un grand excès d'eau. Le dérivé nitré se précipite. On l'essore à la trompe et on le fait cristalliser dans l'alcool à 80°. Il se présente alors en aiguilles jaune d'or, fusibles à 95-98° (2). On obtient 65 grammes de produit.

Les analyses ont établi qu'il était constitué par du mononitro-vétratol, mélangé d'une faible proportion, variable d'ailleurs, de dinitrovétratol :

	I.	II.	III.	IV.
Substance.....	0gr,2594	0gr,2326	0gr,227	0gr,201
T.....	13°	17°	"	18°
V.	18 ^{cc} , 1	17 ^{cc} , 2	"	14 ^{cc} , 9
H.....	756 ^{mm}	756 ^{mm}	"	749 ^{mm}
Az 0/0.....	8.2	8.6	8.9	8.43

Calculé
pour $\text{C}^6\text{H}^3\begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OCH}^3 \\ \text{AzO}^2 \end{matrix}$

Az 0/0.....	7.65
-------------	------

Réduction du nitrovétratol. Vétratrylamine. — On réduit le nitrovétratol brut (150 gr.) par la quantité théorique d'étain (350 gr.)

(1) *Annales de Liebig*, t. 403, p. 60.

(2) Le nitrovétratol de M. Tiemann (*Ber.*, t. 9, p. 939) et de M. Matsumoto (*Ber.*, t. 44, p. 131) fondait à 95-96°.

et un excès d'acide chlorhydrique concentré (1,300^{cc}). L'étain est ajouté en deux fois. La réaction, qui se fait d'abord avec dégagement de chaleur pour se ralentir ensuite, est achevée au bain-marie bouillant.

Par refroidissement, la presque totalité de la base se dépose sous forme de combinaison chlorostannique. On décompose celle-ci par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée, après concentration au bain-marie, est additionnée d'un excès d'ammoniaque et épuisée à l'éther. Plusieurs traitements à l'éther sont nécessaires, la base étant assez soluble dans l'eau. Le résidu liquide que l'on obtient après la distillation de l'éther se solidifie au bout de quelques instants; c'est la vératrylamine brute, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther ou par distillation dans le vide.

Cristallisée dans l'éther, elle est en fines paillettes brillantes, gris blanchâtres, légèrement violacées, fusibles à 85-86°. Distillée dans le vide (174-176° sous 22 millim. de pression), elle est d'abord complètement blanche; peu à peu, elle prend une couleur grisâtre, qui se fonce de plus en plus pour passer finalement au brun cachou.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

I. Substance.....	0 ^{gr} , 231	
T.....	18°	
V.....	18 ^{cc} , 8	
H.....	749	
Az 0/0.....	9.27	
		Calculé
		pour $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow AzH^3 \\ \searrow OCH^3 \\ \swarrow OCH^3 \end{matrix}$.
II. Az 0/0 (procédé Kjeldahl).....	8.92	9 15

Chloroplatinate de vératrylamine. — On l'obtient aisément par l'action du chlorure platinique sur le chlorhydrate de la base, sous la forme de petits cristaux jaunes, qui fondent à 220° en se décomposant. En voici l'analyse :

	I.	II.	
Substance.....	0 ^{gr} , 508	0 ^{gr} , 550	
Pt.....	0,138	0,149	
	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé pour
Pt 0/0.....	27.1	27.07	$(C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow AzH^3 \\ \searrow OCH^3 \\ \swarrow OCH^3 \end{matrix} \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$.
			27.1

M. Heinisch (*Mon. t. Ch.*, t. 15, p. 230) a obtenu une base fusible

à 80-82°, dont le chloroplatinate fond à 208°. L'auteur n'en a pas établi la constitution ; il est possible que ce produit soit de la vératrylamine impure.

Benzoylvératrylamine $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \swarrow \text{AzH-CO-C}^6\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{array}$. — On laisse en

contact, pendant douze heures, 6 parties d'amine, 30 parties d'éther absolu et 4 parties de chlorure de benzoyle, en agitant de temps en temps. On filtre, on essore le produit et on le reprend par l'eau qui dissout le chlorhydrate d'amine et laisse non dissous le dérivé benzoylé qui s'est formé. Celui-ci cristallise dans l'alcool à 90° en aiguilles blanches, fusibles à 177°. Il a donné à la combustion des chiffres concordant avec la théorie :

Substance.....		0,2370 ^{gr}
H ² O.....		0,1316
CO ²		0,6110
	Trouvé.	Calculé.
H 0/0.....	6.16	5.84
C 0/0.....	70.31	70.04

Bromovératrol $\text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \swarrow \text{Br} \\ \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{array}$. — Il prend naissance dans l'action

de l'acide azoteux sur la vératrylamine en présence d'acide bromhydrique et de cuivre précipité. On dissout 30^{gr},6 de vératrylamine (1 mol.) dans de l'acide bromhydrique à 48 0/0 (3 mol.) et 80 centimètres cubes d'eau. A cette solution refroidie à 0°, on ajoute peu à peu une solution, également refroidie à 0°, de 14^{gr},6 (1 mol.) d'azotite de soude à 94 0/0 dissous dans 50 centimètres cubes d'eau.

Après dix minutes de contact, on introduit dans la liqueur, par petites quantités, un excès de poudre de cuivre précipité. Le dégagement d'azote commence immédiatement ; au bout de sept ou huit heures environ, il a complètement cessé. On fait alors passer dans la masse, rendue alcaline par l'addition de soude caustique, un courant de vapeur d'eau. Celle-ci entraîne une huile qu'on soumet à la rectification. Entre 250 et 254°, on recueille un liquide incolore qui donne à l'analyse les chiffres correspondant au bromovératrol :

1° Dosage de brome.

Substance.....	0,5853 ^{gr}
Ag Br.....	0,4947

	Trouvé.	Calculé. pour $C^6H^3 \begin{matrix} Br \\ \diagup \\ OCH^3 \\ \diagdown \\ OCH^3 \end{matrix}$
Br 0/0.....	35.97	36.86

2° Combustion.

	I.	II.
Substance.....	0,3354	0,4628
H ² O	0,1334	0,1750
CO ²	0,5454	0,7530

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
H 0/0.....	4.12	4.20	4.14
C 0/0.....	44.34	44.37	44.24

Constitution de la vératrylamine. — Si l'on considère le schéma hexagonal du vératrol, on voit qu'il peut exister deux dérivés amidés de ce corps, en d'autres termes deux vératrylamines :



Il s'agit de déterminer la position du groupement AzH² dans la base que nous présentons. On y parvient aisément de la façon suivante :

On verse peu à peu une solution de chlorure de diazoïque dans une solution de cyanure cuivreux en excès maintenue à une température voisine de 90°. Il y a dégagement d'azote et formation du dérivé cyané correspondant. On entraîne celui-ci par la vapeur d'eau et on l'extrait de la solution aqueuse par l'éther. Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches, fusibles à 67-68°. Il est identique au nitrile obtenu par Garelli (1) dans une réaction com-

plètement différente et ayant pour formule $C^6H^3 \begin{matrix} CAz \\ \diagup \\ OCH^3 \\ \diagdown \\ OCH^3 \end{matrix}$ (1).

Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit un acide fondant à 179° et sublimable ; c'est l'acide vératrique $C^6H^3 \begin{matrix} CO^2H \\ \diagup \\ OCH^3 \\ \diagdown \\ OCH^3 \end{matrix}$ (1), comme

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. 20, p. 700.

le prouve d'ailleurs l'analyse du sel d'argent :

Substance.....		gr	0,3206
Ag			0,1206
		Calculé	
	Trouvé.	pour $C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ CO^2Ag. \\ OCH^3 \end{cases}$.	
Ag 0/0.....	37.61		37.97

Etant donné que, dans l'acide vératrique, le carboxyle CO^2H occupe la position 1, il en sera de même pour le groupe AzH^2 dans la vératrylamine d'où nous étions parti. La vératrylamine sera donc représentée par la formule de constitution suivante :

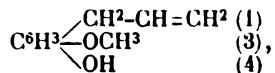


Remarque. — Ce travail avait été entrepris dans le but de préparer le bromovératrol $C^6H^3 \begin{cases} Br \\ OCH^3 (3) \\ OCH^3 (4) \end{cases}$. Partant de ce dernier

corps, j'espérais pouvoir remplacer l'atome de brome par le radical allyle et fixer ainsi par synthèse directe la constitution de l'eugénol. L'expérience m'a montré que le bromovératrol ne se condense pas avec l'iodure d'allyle en présence de sodium et d'éther absolu, et c'est dans une tout autre réaction (voir le mémoire suivant) que j'ai trouvé la solution du problème.

N° 91. — Synthèse du méthyleugénol. Constitution de l'eugénol ; par M. Ch. MOUREU.

On représente l'eugénol par la formule de constitution suivante :



qui fait de ce composé un allylgaïacol. La position relative des trois groupements latéraux n'est pas douteuse ; on fabrique aujourd'hui, en effet, en partant de l'eugénol, de grandes quantités de vanil-

line $C^6H^3 \begin{cases} CHO (1) \\ OCH^3 (3), \\ OH (4) \end{cases}$, opération relativement longue et compliquée,

mais qui revient, en définitive, à transformer en groupement aldéhydique (CHO) la chaîne latérale hydrocarbonée (C³H⁵). Quant à celle-ci, c'est par exclusion que la forme allylique CH²-CH=CH² lui a été attribuée, la forme propénylique (CH=CH-CH³) appartenant à l'isoeugénol C⁶H³ $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3 & (1) \\ \text{OCH}^3 & (3) \\ \text{OH} & (4) \end{matrix}$, isomère de l'eugénol,

dont la constitution a été nettement établie par les expériences de MM. Tiemann et Kraaz (1).

Je me suis proposé, étant donnée l'importance actuelle de l'eugénol, d'établir sa constitution par synthèse directe. Après un grand nombre d'essais infructueux très variés, je suis parvenu à fixer le radical allyle -CH²-CH=CH² sur l'éther diméthylque de la pyrocatechine ou vératrol C⁶H⁴ $\begin{matrix} \text{OCH}^3 & (3) \\ \text{OCH}^3 & (4) \end{matrix}$; j'ai montré ensuite

que l'allylvératrol obtenu était identique avec l'éther méthylque de l'eugénol (méthyleugénol), dont la synthèse se trouve ainsi réalisée. La constitution de l'eugénol en découle immédiatement; ce phénol est un allylgaïacol.

Le procédé consiste à faire réagir l'iodure d'allyle ICH²-CH=CH² sur le vératrol, en présence de poudre de zinc, qui provoque l'élimination de HI; ce dernier, au lieu de se dégager, déméthyle une partie du vératrol, en donnant de l'iodure de méthyle, du gaïacol et de la pyrocatechine. Voici le mode opératoire :

On chauffe au réfrigérant à reflux 92 grammes (2 mol.) de vératrol avec 56 grammes (1 mol.) d'iodure d'allyle, en présence d'une petite quantité de poudre de zinc (0^{gr},50 à 1 gr.). Au bout d'une demi-heure environ, l'odeur caractéristique d'iodure d'allyle a complètement disparu, faisant place à celle d'iodure de méthyle; la réaction est alors terminée. On distille aussitôt, et l'on recueille, entre 42° et 48°, 30 grammes environ d'iodure de méthyle. Le résidu, additionné de soude étendue jusqu'à réaction franchement alcaline, est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau. La soude retient le gaïacol, qu'il est facile d'isoler à son tour par la vapeur d'eau, après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique, et la pyrocatechine qu'on caractérise aisément dans la solution acide. L'huile neutre, insoluble dans la soude, que la vapeur d'eau a entraînée, est constituée par un mélange de vératrol en excès et de méthyleugénol. On réunit les divers produits provenant de quatre ou cinq opérations. Une série de distillations fractionnées, effectuées de 3° en 3°, les sépare nettement en deux portions : la pre-

(1) *Berichte*, t. 15, p. 2063.

mière (200-210°) est formée de vératrol presque pur (le vératrol bout à 205°); la deuxième (245-249°) n'est autre chose que du méthyleugénol (le méthyleugénol naturel, ou essence d'asarum, bout à 247-249°), comme le montrent clairement les analyses et réactions suivantes :

1° Combustion.

	I.	II.
Substance.....	0,2524 ^{gr}	0,2684 ^{gr}
H ₂ O	0,1784	0,1918
CO ₂	0,6799	0,7238

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
H 0/0.....	7.86	7.94	7.86
C 0/0.....	73.47	73.54	74.15

2° Le corps absorbe énergiquement le brome, de même que le produit naturel ;

3° Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit, comme le méthyleugénol naturel, l'acide vératrique $C^6H^3 \begin{cases} CO^3H & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$, ce qui fixe en position (1) la place de la chaîne latérale.

Cette oxydation a été effectuée sur les portions passant à la distillation entre 233 et 240°, et entre 249 et 251°. On délaie 2 grammes de produit dans 30 centimètres cubes d'eau. A ce mélange, on ajoute peu à peu une solution, chauffée à 80° environ, de 7 grammes de permanganate de potasse dans 60 centimètres cubes d'eau. La décoloration, active au début, se ralentit ensuite ; on la termine au bain-marie ; on filtre, pour séparer le peroxyde de manganèse. Le liquide incolore et alcalin est évaporé au bain-marie jusqu'à réduction au volume de 60 centimètres cubes, filtré de nouveau et acidulé par l'acide chlorhydrique. Ce dernier met en liberté un acide qu'on recueille au bout de quelques heures et qu'on sèche à 130°. Il fond à 177-179° et est sublimable. L'analyse du sel d'argent, qui se présente sous la forme de très fines aiguilles blanches, a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1858 ^{gr}
Ag (par calcination).....	0,0686

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OCH^3 \\ CO^3Ag \end{cases}$
Ag 0/0.....	36.92	37.37

L'acide obtenu dans l'oxydation du produit synthétique est donc bien l'acide vératrique.

4° Chauffé avec de la potasse alcoolique pendant vingt-quatre heures, le corps synthétique se transforme, comme le méthyleugénol naturel (Ciamician), en son isomère propénylique, à point d'ébullition plus élevé, l'isométhyleugénol ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$).

L'expérience faite comparativement avec le produit naturel et le produit synthétique a donné, comme élévation du point d'ébullition, dans le premier cas, 14° (de $247-249^\circ$ à $261-263^\circ$) et, dans le second cas, également 14° (de $244-249^\circ$ à $258-263^\circ$).

5° Enfin, l'isométhyleugénol synthétique, oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, a fourni, comme l'isométhyleugénol naturel, un mélange de méthylvanilline et d'acide méthylvanillique ou vératrique.

On a traité à froid 2 grammes de produit par un mélange chromique formé de 7 parties de bichromate de potasse, 10 parties d'acide sulfurique et 150 parties d'eau. Il se développe aussitôt une odeur franche d'aldéhyde. Au bout de quarante-huit heures, la réduction du bichromate étant complète, on épuise la liqueur verte à l'éther. La solution étherée est agitée avec du carbonate de soude et la solution sodique est acidulée par l'acide chlorhydrique qui précipite de l'acide vératrique, fusible à $178-179^\circ$, et sublimable. D'autre part, le résidu de l'évaporation de l'éther est constitué par une masse cristalline; on l'étend sur des plaques poreuses pour le débarrasser d'une petite quantité d'huile qui l'imprègne; il est alors complètement blanc et fond à 42° , comme la méthylvanilline, dont il possède d'ailleurs l'odeur faible et très agréable. D'ailleurs, la méthylvanilline synthétique, oxydée à son tour par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, fournit de l'acide vératrique.

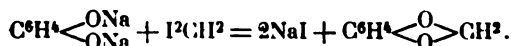
La méthode que je viens de décrire est susceptible de généralisation. J'ai l'intention de l'appliquer à la synthèse de quelques autres produits naturels, tels que l'estragol et le safrol qui, comme l'eugénol, renferment dans leur molécule une chaîne latérale non saturée.

N° 92. — Sur la méthylène-pyrocatéchine; par M. Ch. MOUREU.

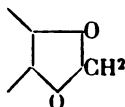
L'éther méthylénique de la pyrocatéchine ou méthylène-pyrocatéchine $\text{C}^6\text{H}^4\text{<O>CH}_3$, encore inconnu jusqu'à ce jour, présente

un intérêt particulier, en ce sens qu'il constitue le noyau commun au safrol, à l'isosafrol et au pipéronal. J'ai cherché à préparer ce corps et, avec beaucoup de difficultés, il est vrai, j'y suis parvenu.

Après avoir cherché en vain à faire réagir le trioxyméthylène $(CH^2O)^3$ sur la pyrocatechine, j'ai traité le dérivé disodé de celle-ci par l'iodure de méthylène, conformément à l'équation suivante :



Quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place, les rendements dans cette opération sont mauvais. Cela tient sans doute à l'existence, dans la molécule de méthylène-pyrocatechine, d'un noyau pentagonal



circonstance qui serait peu favorable à sa formation synthétique. L'homologue supérieur ou éthylène-pyrocatechine, en effet, peut, au contraire, être obtenu sans difficulté.

Voici le mode opératoire que j'ai finalement adopté pour la préparation de la méthylène-pyrocatechine. A une solution de 9^{gr},2 de sodium dans de l'alcool absolu, on ajoute d'abord 22 grammes de pyrocatechine, puis 53^{gr},6 d'iodure de méthylène. On chauffe le tout au réfrigérant à reflux pendant soixante heures. On fait ensuite passer dans la masse un courant de vapeur d'eau, et le liquide distillé, étendu d'eau en excès, est épuisé à l'éther. Le résidu liquide qu'on obtient après la distillation de l'éther est constitué par un mélange d'iodure de méthylène n'ayant pas réagi et de méthylène-pyrocatechine. Comme les points d'ébullition de ces deux corps sont très voisins (180° et 172°), il est impossible de les séparer par distillation. On y parvient aisément, au contraire, en chauffant le mélange au bain-marie pendant deux heures avec de la potasse alcoolique concentrée (au tiers), qui détruit l'iodure de méthylène et n'attaque pas la méthylène-pyrocatechine. On étend d'eau la liqueur et on épuise à l'éther. On sèche la solution étherée sur le chlorure de calcium et, après qu'on a chassé l'éther par distillation, le résidu liquide est complètement exempt de corps iodé.

Si l'on réunit les produits provenant de plusieurs opérations et qu'on les rectifie, on obtient, après deux rectifications, un liquide incolore bouillant à 172°-173°.

Voici les analyses de ce composé :

	I.	II.
Substance.....	0,4150 ^{gr}	0,2694 ^{gr}
H ² O.....	0,1875	0,1247
CO ²	1,0429	0,6727

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	C ⁶ H ⁴ $\begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix}$ CH ³ .
H 0/0.....	5.02	5.11	4.91
C 0/0.....	68.53	68.10	68.80

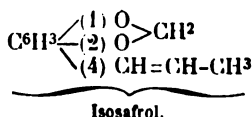
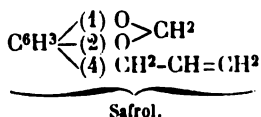
Le composé liquide qui distille à 172-173° n'est donc autre chose que la méthylène-pyrocatechine. Il possède une odeur aromatique particulière, agréable; il ne se solidifie pas à — 16° dans le chlorure de méthyle. Il a pour densité 1,202 à 0°.

La méthylène-pyrocatechine, traitée par l'iodure d'allyle et la poudre de zinc, fournirait sans doute le safrol, dans les mêmes conditions que le vératrol fournit le méthyleugénol (Ch. Moureu). Les faibles rendements obtenus dans sa préparation ne m'ont pas permis jusqu'ici d'effectuer cette réaction.

Je montrerai, par contre, dans le mémoire suivant, comment on peut reproduire synthétiquement l'isosafrol.

N° 93. — Synthèse de l'isosafrol. Constitution du safrol et de l'isosafrol; par M. Ch. MOUREU.

On donne habituellement au safrol et à l'isosafrol les formules de constitution suivantes :



Le premier de ces deux isomères est envisagé ainsi comme un dérivé allylique et le second comme un dérivé propénylique de la méthylène pyrocatechine C⁶H⁴ $\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{smallmatrix}$ CH³. Le groupement méthylène-pyrocatechine $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ >CH³ existe bien, et à la place indiquée, dans la molécule de safrol et d'isosafrol; le safrol est, en effet, le point de départ de la fabrication industrielle du pipéronal, dont

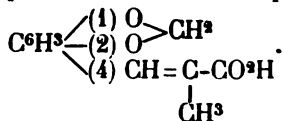
la constitution $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{matrix} \swarrow (1) \text{O} \\ \searrow (2) \text{O} \\ \swarrow (4) \text{CHO} \end{matrix} \text{CH}_3$ est parfaitement établie. Quant à

la forme du radical non saturé C^3H^5 dans l'un ou l'autre cas, la meilleure raison à invoquer en faveur des formules ci-dessus est la transformation, sous l'influence de la potasse, du safrol bouillant à 232° en isosafrol bouillant à 248° , transformation qui a été réalisée pour la première fois par MM. Grimaux et Ruotte (1), et qui rappelle très fidèlement le passage, dans les mêmes conditions, de l'eugénol, dérivé allylique bouillant à 247° , à son isomère l'iso-eugénol, dérivé propénylique bouillant à 263° .

C'était là une pure manière de voir : il importait de la ratifier par la synthèse directe du safrol et de l'isosafrol. Tel est le but que je me suis proposé.

J'ai réussi tout d'abord à obtenir la méthylène-pyrocatechine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{matrix} \swarrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix} \text{CH}_2$, noyau commun au safrol et à l'isosafrol (voir le mémoire sur la méthylène-pyrocatechine). A cause des difficultés de sa préparation, je n'ai pas pu encore remonter de la méthylène-pyrocatechine au safrol. Par contre, j'ai reproduit synthétiquement l'isosafrol.

Si l'isosafrol est la (4)-propényl-(1.2)-méthylène-pyrocatechine, on doit pouvoir l'obtenir par l'action de la chaleur, avec perte d'acide carbonique sur l'acide méthylène-homocaféique



Acide méthylène-homocaféique. — Ce composé se prépare facilement en chauffant, au réfrigérant à reflux, pendant six heures, un mélange de pipéronal (30 gr.), d'anhydride propionique (60 gr.), et de propionate de soude sec (30 gr.), conformément à la réaction générale de Perkin. Le produit de la réaction est traité à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui décompose l'anhydride en excès. Après refroidissement, la masse cristalline, jaunâtre, est essorée à la trompe, puis lavée à l'éther, jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement blanche. On a ainsi éliminé une huile jaune rougeâtre dont il sera question plus loin (isosafrol). Le corps solide, après cristallisation dans l'alcool à 80° , se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, fusibles à $198-199^\circ$; il est à peine

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 44, p. 465.

soluble dans l'eau bouillante. Il a donné à la combustion des chiffres correspondant à l'acide méthylène-homocaféique.

	I.		II.
Substance.....	0,2451 ^{gr}		0,3051 ^{gr}
H ² O	0,1126		0,1398
CO ²	0,5760		0,7134

	Trouvé.		Calculé pour
			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^{\text{H}_3} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CO}^{\text{H}}. \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$
H 0/0.....	I. 5.1	II. 5.09	4.85
C 0/0.....	I. 64.09	II. 63.77	64.07

Le sel d'argent de l'acide méthylène-homocaféique cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches, légèrement rosées. On l'a également soumis à l'analyse.

Substance.....	0,3657 ^{gr}
Ag.....	0,1260

	Trouvé.	Calculé pour
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^{\text{H}_3} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CO}^{\text{H}} \text{Ag}. \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$
Ag 0/0.....	34.45	34.5

L'acide fondant à 198-199° est par conséquent l'acide méthylène-homocaféique $\text{C}^{\text{H}_3} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CO}^{\text{H}}. \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$ Le produit de Lorentz (1) fon-

dait à 192-194°.

Action de la chaleur sur l'acide méthylène-homocaféique. — Lorsqu'on chauffe progressivement l'acide méthylène-homocaféique, il fond d'abord, et perd ensuite nettement, à partir de 270°, de l'acide carbonique qui se dégage en abondance; il distille, à une température plus élevée, en partie inaltéré, en laissant un résidu abondant et résineux. La réaction n'est d'ailleurs pas plus régulière quand on opère dans le vide. Si l'on fait un mélange intime de l'acide non saturé avec la quantité théorique de chaux vive,

(1) *Berichte*, t. 13, p. 759.

et qu'on la soumette à la distillation sèche, par portions de 3 ou 4 grammes, à la pression ordinaire ou sous pression réduite, il passe quelques gouttes d'une huile à odeur d'isosafrol.

Il nous a été impossible, avec de si faibles quantités, d'identifier le produit avec l'isosafrol naturel. M. Eykmann (1), dans un mémoire dont nous avons eu connaissance lorsque ce travail était déjà terminé, dit avoir obtenu un liquide huileux jaune, à odeur aromatique, dont il n'a pu, faute de substance, déterminer que très imparfaitement le point d'ébullition (240-245°), et qui lui a donné, pour la densité de vapeur, le chiffre 80,25 au lieu du chiffre théorique 81.

Après avoir été arrêté pendant longtemps par la même difficulté que M. Eykmann, j'ai été assez heureux pour pouvoir la tourner, et cela de la façon suivante :

Isosafrol. — Lors de la préparation de l'acide méthylène-homocaféique, si l'on fait communiquer l'atmosphère du ballon avec un vase contenant de l'eau de baryte, celle-ci se trouble rapidement, avec précipitation de carbonate de baryte, et il se forme en même temps de notables quantités d'isosafrol. Le mécanisme de la réaction est facile à expliquer. La température du mélange est de 200° environ, et cette température est suffisante pour permettre la décomposition lente de l'acide non saturé; l'anhydride propionique en excès protège l'isosafrol, lui sert de *matelas* à mesure qu'il prend naissance et l'empêche de résinifier. Voici, d'ailleurs, comment il convient d'opérer.

On chauffe pendant quatre à cinq heures, au réfrigérant à reflux, un mélange de pipéronal (50 gr.), de propionate de soude sec (50 p.) et d'anhydride propionique (60 gr.). La masse pâteuse est ensuite délayée dans un excès d'eau, et le tout chauffé quelques instants à l'ébullition pour décomposer l'anhydride en excès. On laisse refroidir, on décante la liqueur claire, et l'on essore le produit solide à la trompe. Il se sépare une huile jaune rougeâtre, qu'on enlève complètement par un lavage à l'alcool et à l'éther. Le corps solide, d'abord jaunâtre, est maintenant blanc; c'est l'acide méthylène-homocaféique (poids 32 gr.). Quant à l'huile jaune rougeâtre, elle est composée presque toute entière d'isosafrol. On la chauffe dans un courant de vapeur d'eau en liqueur alcaline. L'isosafrol entraîné (18 gr.) est séché sur le chlorure de calcium et distillé. Après trois rectifications, il passe presque tout entier (16 gr.) à 248,5-250°,5.

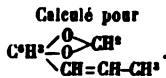
(1) *Berichte*, t. 22, p. 2749.

Il a l'odeur fine et anisée d'isosaflrol, avec lequel je l'ai identifié très complètement.

1° Combustion.

	I.	II.
Substance.....	0,2824	0,1991
H ² O.....	0,1675	0,1182
CO ²	0,7694	0,5426

	I.	II.	Calculé pour
H 0/0.....	6.59	6.59	6.17
C 0/0.....	74.30	74.32	74.74



2° Densité à 0°.

Isosaflrol synthétique (248,5-250°, 5).....	D ₀ = 1,135
Isosaflrol naturel (248-251°).....	D ₀ = 1,136

3° Indice de réfraction à 20° (Appareil Brunner).

A.....	59°57'30''
D { Isosaflrol synthétique.....	43°47'37''
{ Isosaflrol naturel.....	43°41'45''
Isosaflrol synthétique.....	n _D = 1,5743
Isosaflrol naturel.....	n _D = 1,5733

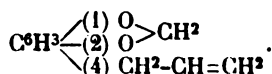
4° Comme l'isosaflrol naturel, le corps synthétique fournit, à l'oxydation par le permanganate, de l'acide pipéronylique (Ciamician et Silber) fusible à 227° et, à l'oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, un mélange de pipéronal et d'aldéhyde.

5° Enfin, l'isosaflrol synthétique donne, quand on le traite par le brome en solution sulfocarbonique, un corps blanc, cristallisé en fines aiguilles blanches, fusibles à 109-110°, et identique au tri-bromoisosaflrol de MM. Ciamician et Silber.

Résumé et conclusions. — En résumé l'acide méthylène-homocatéique $\text{C}^{\text{H}} \text{---} \begin{array}{c} \text{(1)O} \\ \text{(2)O} \\ \text{(4)CH} \end{array} \text{---} \text{CH}^{\text{H}}$ en perdant les éléments de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur, fournit un produit

identique à l'isosaflrol, dont la synthèse est ainsi réalisée. Cette synthèse établit nettement que l'isosaflrol est la propénylméthyl-

lène-pyrocatechine $C^6H^3 \begin{cases} (1) O \\ (2) O \\ (4) CH=CH-CH^3 \end{cases} > CH^3$. Si l'on procède par voie d'exclusion, le safrol sera l'allyl-méthylène-pyrocatechine.



N° 94. — Sur le tartrate de phénylhydrazine et ses dérivés ;
par M. H. CAUSSE.

L'intérêt qu'offre la description d'un tartrate de phénylhydrazine serait du même ordre que celui qui s'attache aux sels de ce genre, si des propriétés particulières ne donnaient à ce dérivé un caractère spécial, dû à la phénylhydrazine.

La présence de cette base influe non seulement sur les propriétés optiques de l'acide tartrique, et sous ce rapport nos recherches rappellent celles de MM. Guye et Colson, mais aussi sur la constitution du tartrate et des composés que nous avons obtenus.

Bitartrate de phénylhydrazine $C^{14}H^{20}Az^2O^{12}$. — On dissout 100 grammes d'acide tartrique ordinaire dans 500 centimètres cubes d'alcool concentré ; après dissolution, on ajoute 100 grammes de phénylhydrazine. Le mélange est suivi d'une légère élévation de température ; on l'additionne de son volume d'éther à 65°. Après un jour ou deux de repos, le liquide est envahi par une abondante cristallisation. Parfois il y a sursaturation, mais il suffit d'amorcer avec un cristal pour provoquer le dépôt du tartrate de phénylhydrazine.

Le magma cristallin est essoré à la trompe et dissous dans l'alcool bouillant ; par refroidissement, on obtient de belles aiguilles prismatiques incolores qu'une seconde cristallisation abandonne à l'état pur.

Le bitartrate de phénylhydrazine est en aiguilles incolores, au moment où elles se déposent de l'alcool, mais se colorant en jaune au sein même de ce liquide et surtout au contact de l'air. Il est soluble dans l'eau, 1 partie dans 4 parties, moins soluble dans l'alcool froid et fort peu soluble dans l'éther. La solution aqueuse, au contact de l'air, s'altère et dégage des bulles gazeuses. Elle dévie à gauche le plan de la lumière polarisée ; la déviation atteint environ 3° pour 0,518 de matière dans le tube de 0^m,20 de longueur.

Dissous dans l'acide nitrique et traité par un courant de bioxyde

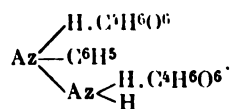
d'azote, le bitartrate abandonne une résine noire essentiellement formée par de la nitrobenzine. Le liquide, neutralisé et évaporé, dévie à droite. Dans cette expérience, la phénylhydrazine ayant été détruite, le retour à l'acide tartrique ordinaire montre l'influence de cette base sur les propriétés optiques de celui-ci. Avec les alcalis, la décomposition est lente, incomplète, et les eaux-mères conservent leur déviation à gauche.

Soumis à l'action de la chaleur, il s'altère et fond à 118-119°.

Composition. — A l'analyse, le bitartrate de phénylhydrazine donne les nombres suivants, qui s'accordent avec la formule inscrite ci-dessus :

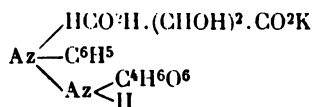
	Trouvé		Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^2O^{10}$.
	I.	II.	
C.....	41.20	40.95	41.17
H.....	4.80	5.06	4.90
Az.....	6.78	6.80	6.88
O.....	47.22	47.19	47.07
	100.00	100.00	100.00

Constitution. — La phénylhydrazine étant une base diacide, nous avons envisagé le corps précédent comme un tartrate en lui donnant la formule ci-jointe :



D'après cette constitution, le bitartrate de phénylhydrazine doit fonctionner comme une molécule d'acide tartrique vis-à-vis des bases, ce qui est exact ; en second lieu, la présence d'un atome d'hydrogène basique doit lui imprimer des propriétés rappelant celles des amines ; de fait, nous avons obtenu un dérivé amidé, un chlorhydrate, un benzoate et enfin, avec l'aldéhyde éthylique, une combinaison définie. L'ensemble de tous ces dérivés ne laisse, croyons-nous, aucun doute sur la formule que nous avons admise.

Bitartrate de phénylhydrazine et de potassium



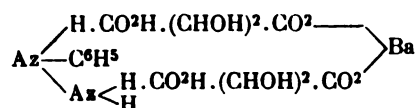
— Ce sel s'obtient en dissolvant 10 grammes de bitartrate de phénylhydrazine dans 100 centimètres cubes d'alcool bouillant, laissant

refroidir et ajoutant une solution alcoolique de potasse. Il se dépose des petits cristaux blancs, fort peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool concentré et l'éther.

La solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^{10}O^{12}K$.
	I.	II.	III.	
C.....	37.31	37.30	"	37.39
Az.....	6.15	6.18	"	6.27
K.....	8.80	8.70	8.69	8.74

Bitartrate de phénylhydrazine et de baryum

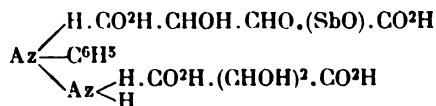


— S'obtient en dissolvant 10 grammes de bitartrate de phénylhydrazine dans 100 centimètres cubes d'eau et ajoutant de l'eau de baryte jusqu'à production d'un précipité permanent; on chauffe alors vers 40 ou 50° et on continue l'addition d'eau de baryte. Lorsque le précipité refuse de se dissoudre, on laisse refroidir; il se dépose des cristaux microscopiques blancs qui ont la composition sus-mentionnée.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^{10}O^{12}Ba$.
	I.	II.	III.	
C.....	30.86	"	"	30.94
Az.....	5.20	"	"	5.15
Ba.....	25.08	25.19	25.17	25.26

Le dérivé barytique est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude; la solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

Émétique de phénylhydrazine et d'antimoine



— Ce composé, point de départ de tout le travail, s'obtient en faisant bouillir une solution aqueuse de bitartrate avec de l'oxyde d'antimoine en excès.

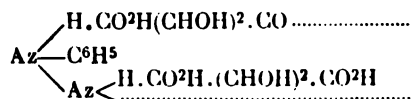
On peut aussi l'obtenir directement de la manière suivante. On pèse 100 grammes d'acide tartrique; on les dissout dans 200 cen-

timètres cubes d'eau. Cette solution est divisée en deux parties. L'une est neutralisée avec la phénylhydrazine ; on ajoute la seconde. Le tout est porté à l'ébullition, on verse à ce moment de l'oxyde d'antimoine obtenu par voie humide ; ce dernier se dissout, on continue les affusions jusqu'à refus, en maintenant le niveau de l'eau constant ; on filtre bouillant. Par refroidissement, on obtient de belles houppes soyeuses, on les essore, on les dessèche dans un courant d'air et on les fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool bouillant.

L'émétique de phénylhydrazine est en beaux petits cristaux incolores, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool froid, mais se dissolvant bien dans l'alcool bouillant. La solution aqueuse, aussi bien que la solution alcoolique, dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière.

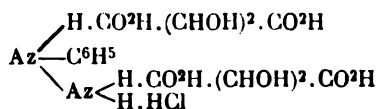
	Trouvé.			Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^4O^{12}Sb$.
	I.	II.	III.	
C.....	30.88	30.85	"	30.93
H.....	3.50	"	"	3.49
Az.....	5.00	5.20	5.08	5.15
O.....	"	"	"	38.34
Sb.....	21.96	21.90	21.91	22.09

Dérivé amidé



— S'obtient en exposant le tartrate de phénylhydrazine à l'action d'une température de 100°. A cet effet, aussitôt qu'il a été préparé, on le dépose dans une capsule à fond plat et on chauffe sur un bain-marie ; le sel entre en fusion vers 90°. Après quelques heures, il se solidifie et forme une masse jaune vitreuse. A ce moment, on ajoute une petite quantité d'eau ; le tout se prend en une masse cristalline. On sépare par le filtre et on épuise à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. On obtient de petits cristaux incolores, fusibles à 225°, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. La solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée, mais cette déviation est plus énergique qu'avec le bitartrate.

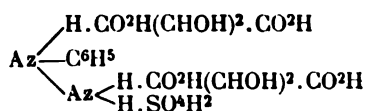
Chlorhydrate de bitartrate de phénylhydrazine



— On l'obtient en traitant le bitartrate par l'acide chlorhydrique. Il constitue des cristaux incolores qui, au contact de l'air, ne tardent pas à jaunir. La solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

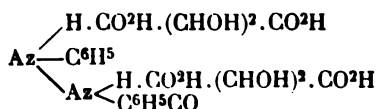
La quantité de chlore trouvée conduit à la formule précédente. En effet, le dosage de cet élément nous a donné 8,15 de Cl 0/0 et la théorie indique 8,21.

Sulfate de bitartrate de phénylhydrazine



— Se prépare en ajoutant à une solution alcoolique concentrée de bitartrate, de l'acide sulfurique étendu de 5 fois son volume d'alcool. Cristaux incolores, solubles dans l'eau, dans l'alcool, ayant un pouvoir rotatoire de même sens que le précédent.

Dérivé benzoïque



— Se forme lorsque l'on traite une solution acétique de bitartrate par le chlorure de benzoyle. Le tout se prend en un magma cristallin que l'on purifie par cristallisation dans l'éther anhydre.

Cristaux incolores, insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans l'alcool; la solution alcoolique dévie à gauche.

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{20}.\text{H}^{24}.\text{Az}^2\text{O}^{12}$.
	I.	II.	
C....	49.84	•	49.90
Az.....	5.49	5.51	5.58

Dérivé aldéhydique. — Se forme quand on traite une solution aqueuse de bitartrate par une solution également aqueuse d'aldéhyde ordinaire. On obtient un liquide laiteux qui, au bout de quelques jours, abandonne des cristaux. Ces derniers, purifiés par cristallisation dans l'alcool, puis dans l'éther anhydre, se présentent sous la forme de lamelles blanches et nacréées, insolubles dans l'eau, déviant à gauche le plan de la lumière polarisée, fusibles à 80°.

Les aldéhydes à fonction mixte ne paraissent pas se combiner avec le bitartrate de phénylhydrazine, tandis que les aldéhydes à fonction simple et même l'acétone s'unissent à froid.

De l'étude précédente et des dérivés que nous venons de décrire, il ressort nettement la constitution que nous avons assignée au bitartrate de phénylhydrazine. D'autres acides, tel l'acide citrique, se conduiront probablement de même ; c'est ce que nous nous proposons d'étudier.

(Travail fait au Laboratoire de pharmacologie de la Faculté de Lyon.)

N° 95. — Méthode pour la recherche des falsifications des essences végétales (II); par Em. GOSSART

II. — Falsifications de l'essence d'anis.

Essence d'anis. — Elle s'extraite des semences de l'anis (*Pimpinella anisumombellifère*) ainsi que des fruits de l'anis étoilé ou Badiane.

Elle est formée par 1 cinquième d'une essence liquide et 4 cinquièmes d'un stearoptène blanc en lamelles éclatantes fusibles à 21°, l'anéthol. Elle fournit par oxydation les corps suivants (1) :

Alcool anisique	$C^6H^4O \begin{cases} O-CH^3 \\ CH^2OH \end{cases}$
Aldéhyde anisique	$C^6H^4O \begin{cases} O-CH^3 \\ COH \end{cases}$
Acide anisique	$C^6H^4O \begin{cases} O-CH^3 \\ COOH \end{cases}$

Elle est soluble en toute proportion dans l'alcool absolu et moins dans l'alcool faible.

Les falsifications les plus ordinaires sont par l'alcool, par l'alcoolat de savon et par la gélatine.

On reconnaît facilement le savon en le précipitant par un sel soluble de chaux ou de plomb, et la gélatine en la précipitant par la teinture de noix de galles.

Pour l'*alcool*, qui y est fréquemment ajouté, on a jusqu'ici deux moyens qui sont d'un caractère assez général et que nous citerons encore dans la suite.

(1) CAHOURS, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 2. — GERHART, *Comptes rendus*, t. 20. — ROSSEL (Arnold), *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 19.

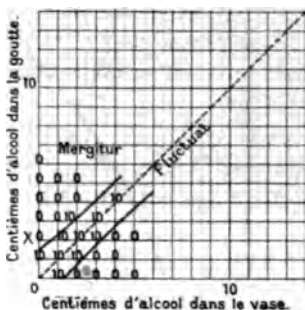
1° Par la *fuschine*, qui se colore en se dissolvant dans l'alcool, tandis qu'elle ne se dissout pas dans l'essence d'anis, pas plus que dans la plupart des essences; mais le procédé n'est pas quantitatif;

2° Par des cristaux d'*acétate de potasse* qu'on chauffe cinq minutes au bain-marie avec quelques centimètres cubes d'essence. Ils restent intacts dans l'essence pure, tandis qu'ils se liquéfient en une masse qui se rassemble au fond du tube, si l'essence contient une certaine dose d'alcool. On peut sensibiliser le procédé par une distillation préalable, mais il n'est que grossièrement quantitatif.

Nous ne donnerons donc que le dosage de l'alcool par homéotropie.

Falsification de l'essence d'anis par l'alcool. — Ce dosage est direct et d'une extrême sensibilité, car des mélanges d'anis et d'alcool, dès qu'ils diffèrent en composition quantitative par plus de 1 0/0 d'alcool environ ne peuvent plus rouler l'un sur l'autre, comme le montre le tableau suivant :

On voit, par les chiffres inscrits sur ce tableau qu'on passe très brusquement ici des plongeurs aux roulements parfaits, et que le roulement limite est pour un tout petit intervalle de composition, ce qui fournit une analyse très sûre et très précise.



RÈGLE. — Pour doser l'alcool dans l'essence d'anis on prendra des gouttes faites avec 98 0/0 d'essence et 2 0/0 d'alcool qui plongeront dans l'essence pure et rouleront sur un mélange de 1 à 3 0/0 d'alcool.

S'il y a dans l'essence une notable proportion d'alcool, c'est en la diluant dans un volume croissant d'essence pure, en partant de 1 centimètre cube d'essence incriminée, par exemple, qu'on arrivera encore très vite à reconnaître et doser très exactement cette impureté alcool.

III. — Falsifications de l'essence d'aspic.

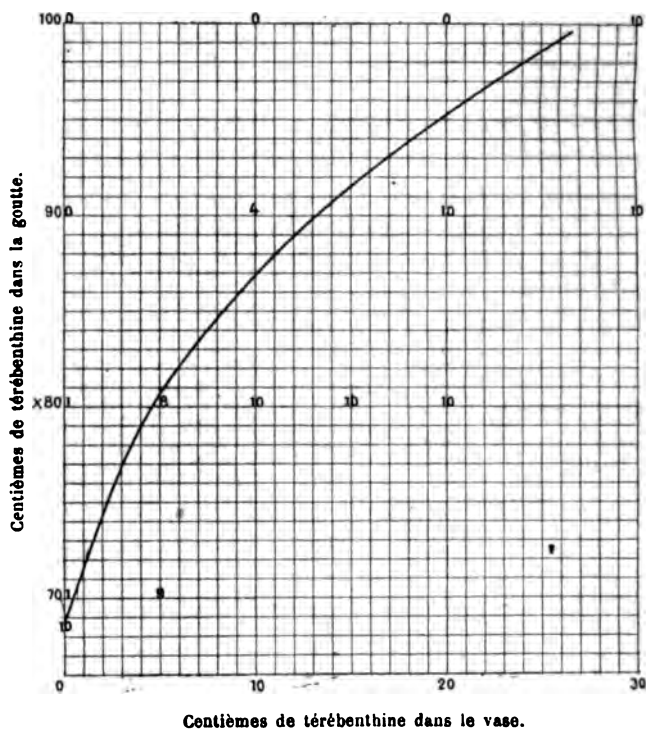
Essence d'aspic. — Cette essence se retire des fleurs de *Lavandula spica* (Labiales) ou grande lavande.

Elle est formée en majeure partie d'un hydrocarbure $C_{10}H_{16}$,

isomère du térébenthène, bouillant à 175°, et de camphre du Japon qui distille vers 205°.

Elle est dextrogyre, contrairement à l'essence de lavande proprement dite, laquelle d'ailleurs aurait plus de tendance à se charger d'acide acétique par altération lente à la lumière et à l'air (1).

1^{re} Courbe avec dilution dans un égal volume d'alcool absolu.



Elle est très fluide, d'une couleur citrine et d'une odeur de lavande, d'une densité très voisine de celle de l'essence de térébenthine.

Elle est souvent falsifiée par l'essence de térébenthine, quelquefois par l'essence de pétrole.

Les procédés d'analyse de ces falsifications ou altérations sont ici pour ainsi dire nuls jusqu'à présent.

(1) LALLEMAND, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 57.

On indique simplement l'odorat, puis l'iode qui donnerait une explosion pour une notable quantité d'essence de térébenthine.

Nous allons donc donner ces trois dosages par homéotropie :

- 1° De l'essence de térébenthine qui est le plus important ;
- 2° De l'essence de pétrole ;
- 3° De l'acide acétique, produit d'altération lente.

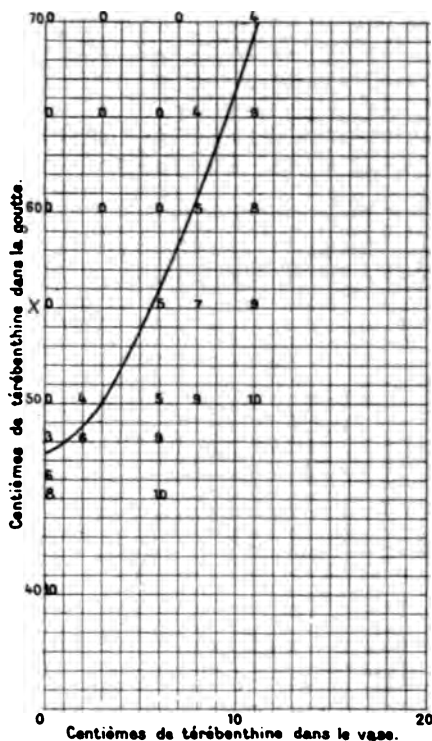
1° *Falsification de l'essence d'aspic par l'essence de térébenthine.* — Ces deux essences, qui sont en majeure partie formées d'isomères, comme nous venons de voir, roulent parfaitement l'une sur l'autre ; mais heureusement on peut détruire cette homéotropie en les mélangeant chacune avec un égal volume d'alcool absolu ou de benzine.

On conçoit en effet que les deux matelas de vapeur protecteurs des deux gouttes, et qui présentent en somme quelques petites différences physiques puissent ne plus se trouver dans les mêmes conditions de stabilité en face d'un troisième liquide tout différent par sa nature, l'alcool ou la benzine.

Il importe, bien entendu, de faire les dilutions à égalité de volume parfaite, ce qui est facile du reste avec une pipette jaugée à deux traits, de capacité d'ailleurs quelconque, 5, 10 ou 20 centimètres cubes, pourvu qu'on emploie toujours la même.

Nous donnerons les courbes d'analyse relatives aux deux cas, qui pourront se servir de contrôle.

2° Courbe d'analyse avec dilution dans un égal volume de benzine.



RÈGLE. — On voit que le réactif (20 0/0 aspic, 80 0/0 térébenthine), additionné d'un égal volume d'alcool absolu plongeant dans l'aspic équi-

alcoolique pur et roulant sur l'aspic à 5 0/0 de térébenthine, mais équialcoolique aussi, pourra servir à doser la térébenthine à 5 0/0 près au moins.

On a des résultats meilleurs avec la benzine.

Le mélange aspic-benzine louchit un peu, mais les résultats sont, on le voit, meilleurs que par l'alcool ; l'homéotropie se détruit plus vite.

La ligne d'analyse a un plus grand coefficient angulaire, ce qui permet pour une même variation dans les gouttes réactif de constater de plus petites variations dans le liquide d'essai.

RÈGLE. — Pour doser, vingtième par vingtième, la térébenthine dans l'aspic suspect, faites des gouttes réactif avec 45 0/0 d'aspic et 55 0/0 de térébenthine, et étendez le mélange de son volume de benzine.

Étendez aussi l'essence suspecte de son volume de benzine.

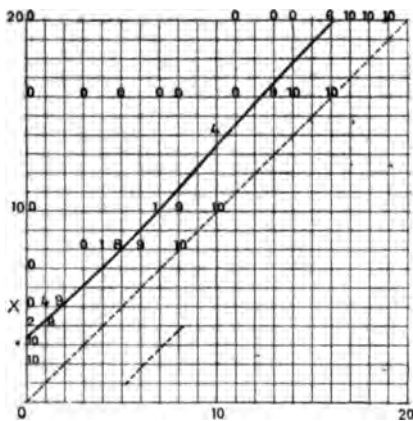
Les gouttes plongeront dans l'essence pure et rouleront à moitié gouttes dans le cas d'une essence souillée d'un vingtième de térébenthine, puis toutes à partir de un dixième de térébenthine. Le dosage se fera par dilution dans aspic pur.

2° Falsification de l'essence d'aspic par l'essence de pétrole. —

Il s'agit ici de l'essence de pétrole la plus répandue dans le commerce, et qui a une densité voisine de 0,7, par opposition à l'huile de pétrole qui a une densité de 0,8 et l'éther de pétrole une densité voisine de 0,65.

Cette falsification est très facile à reconnaître et à mesurer avec une grande précision, car nous sommes ici en face de liquides de natures chimiques très différentes.

On va, du reste, s'en rendre compte par la courbe d'analyse ci-contre :



RÈGLE. — Pour doser l'essence de pétrole dans l'essence d'aspic à 1 0/0 près, on n'a qu'à faire le réactif pour gouttes avec 95 parties d'essence d'aspic pure et 5 parties d'essence de pétrole. Ces gouttes plongeront dans l'essence si elle est pure, mais rouleront à moitié gouttes pour 1 0/0 de pétrole, et complètement pour des proportions de pétrole entre 2 et 8 0/0.

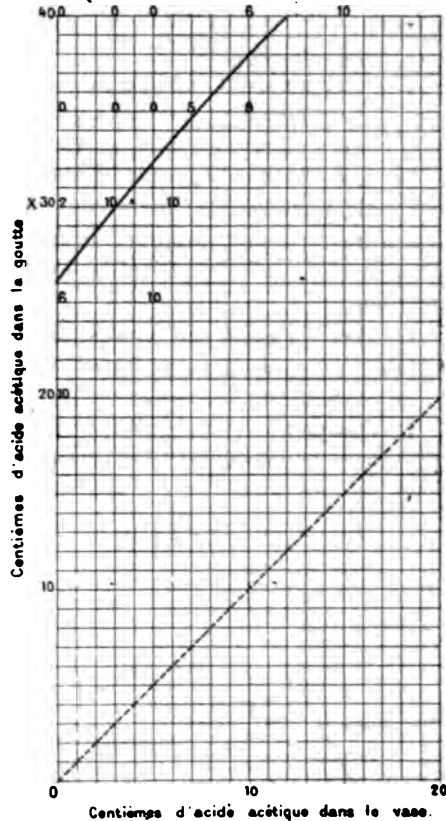
Pour le dosage, on diluera comme d'habitude l'essence incriminée avec de l'essence pure jusqu'à ce que les roulements cessent d'être complets. Le nombre de volumes d'essence pure ajoutée pour obtenir ce résultat donnera le nombre de centièmes d'essence de pétrole.

3° Altération de l'essence d'aspic par l'acide acétique. — Nous avons encore affaire à deux liquides de nature chimique différente, qu'il est facile de doser directement l'un dans l'autre.

Voici la courbe d'analyse :

Il se trouve ceci de particulier que la courbe de dosage de l'acide acétique dans la lavande ordinaire est parallèle à celle-ci, mais un peu plus haute, en sorte que tout se passe comme si les échantillons d'essence de lavande que j'ai employés et que je crois purs et frais contenaient déjà cependant 1 à 2 0/0 d'acide acétique.

RÈGLE. — Les gouttes pour doser cinquantième par cinquantième l'acide acétique dans l'aspic sont faites avec 30 0/0 d'acide acétique et 70 0/0 d'aspic.



IV. — Falsifications et altérations de l'essence de bergamote.

Essence de bergamote. — Elle s'extraite par expression du zeste des bergamotes (*Citrus bergamia*) et provient de Grèce, Italie, Espagne, Portugal et midi de la France.

Elle est très employée pour la fabrication de l'eau de Cologne, à cause de son odeur agréable qui rappelle celle de l'orange et du citron.

C'est un mélange de deux essences, dont la plus volatile est un

carbure $C^{10}H^{16}$ et la moins volatile de $T=183^{\circ}$ est une huile oxygénée, isomère de l'hydrate de citrène $(C^{10}H^{16})^2H^2O$. Enfin, elle laisse déposer, dès la température ordinaire, un stéaroptène, le bergaptène ou camphre de bergamote, en aiguilles cristallines, inodore (1).

Elle contiendrait parfois des traces d'acide acétique qui lui donnent une réaction acide et proviendraient de l'action naturelle des agents extérieurs.

Elle est jaune et verdâtre, mais devient incolore par distillation avec l'eau ; elle a une densité un peu variable, entre 0,87 et 0,88. Son point d'ébullition varie un peu aussi.

La seule falsification qu'on lui fasse subir, à ma connaissance, est celle par l'alcool ; mais elle est très tentante, puisque cette essence est presque toujours destinée à être additionnée d'alcool. On pourrait aussi s'inquiéter de son altération spontanée par l'acide acétique.

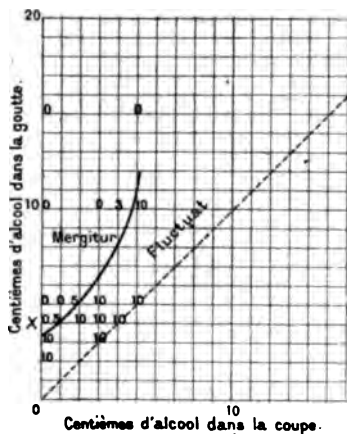
L'alcool s'y reconnaît d'habitude, pourvu qu'il soit en quantité notable, par mélange avec volume égal d'huile fixe, qui le sépare.

Je ne donnerai que le dosage par homéotropie de l'alcool.

Le dosage de l'acide acétique serait également très facile ; mais j'ai dû nécessairement, dans ce travail, me limiter à un nombre

déterminé d'analyses, et je crois avoir indiqué, par un nombre suffisant d'exemples, la marche à suivre pour tous les cas qui pourraient intéresser l'industriel ou le théoricien.

Falsification de l'essence de bergamote par l'alcool. — Cette analyse, comme on doit le prévoir maintenant, se fait directement et avec la précision du $1/100^{\circ}$, comme le montre le tableau ci-contre :



Les analyses sont ici très sensibles et très précises, car la

courbe a partout un grand coefficient angulaire et l'on passe, d'ailleurs, très brusquement des roulements aux plongeurs de part et d'autre de cette courbe.

(1) OHME, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 31. — SOUBEYRAN et CAPITAIN, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1840, t. 26.

A ce dernier point de vue, nous pourrions dire que la pente, le gradient, qui va du terrain des roulements à la zone des plongeons, est très rapide.

RÈGLE. — Pour doser l'alcool dans l'essence de bergamote, faites un réactif pour gouttes formé de 96 parties d'essence pure de bergamote et 4 parties d'alcool absolu.

Ces gouttes qui plongeront dans l'essence suspecte, si elle est réellement pure d'alcool, y rouleront par moitié si elle contient 10/0 d'alcool et toutes parfaitement, si elle contient 20/0.

Par dilution dans p volumes d'essence pure jusqu'à obtenir le roulement limite, on aura le nombre p de centièmes d'alcool incorporé.

V. — Falsification de l'essence de camomille.

Essence de camomille. — Elle s'extrait des fleurs de la camomille des prés (*matricaria camomilla*).

Elle serait formée presque exclusivement d'un hydrate d'un camphène $5C^{10}H^{16}.3H^2O$ et se transforme facilement, par les agents déshydratants, en polymères de $C^{10}H^{16}$ (1).

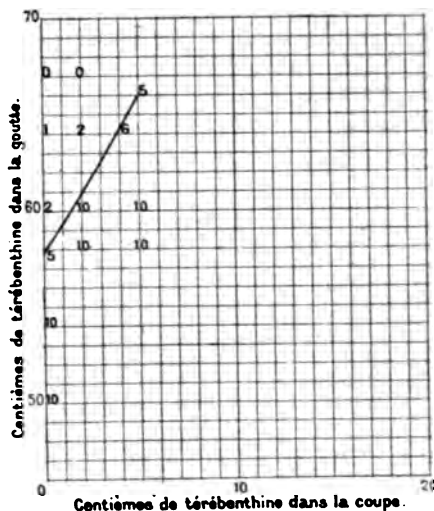
Elle est d'un bleu foncé, visqueuse, de saveur amère, de densité $d=0,924$, de point d'ébullition entre 240 et 300° et se solidifiant peu au-dessous de 0°.

On la fraude fréquemment et jusqu'ici impunément par l'essence de térébenthine.

On n'avait d'autres moyens, en effet, de constater cette fraude sans la mesurer que par l'iode qui produit un échauffement et même une explosion si l'addition de térébenthine est assez forte.

Ce caractère est d'autant plus douteux que l'essence même pure s'échauffe déjà par l'iode.

1° Courbe d'analyse avec dilution dans un égal volume d'alcool.



(1) BORTRAGER, M. BIZIO, *Répertoire de chimie pure*, 1861.

Falsification de l'essence de camomille par l'essence de térébenthine. — Ces deux essences, qui ne sont pas formées d'isomères, mais simplement de dérivés d'isomères, ne roulent pas l'une sur l'autre ; mais cependant le dosage direct de l'essence de térébenthine par des gouttes faites d'un mélange des deux essences manque de sensibilité et de précision.

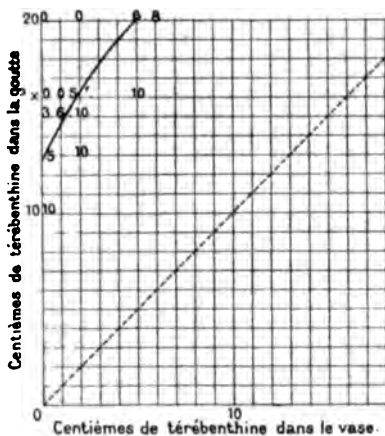
On arrive à de meilleurs résultats par dilution des gouttes réactif et de l'essence incriminée dans un volume égal au leur d'alcool et surtout de benzine.

RÈGLE. — Pour doser l'essence de térébenthine dans l'essence de camomille, bornons-nous, pour plus de sécurité, à la précision du vingtième.

Faisons les gouttes réactif avec 66 0/0, soit deux tiers de térébenthine et 33 0/0, soit un tiers d'essence de camomille, et ajoutons au mélange son égal volume d'alcool absolu.

2° *Courbe d'analyse avec dilution dans un égal volume de benzine.*

(On pourra ici avoir, avec sécurité, un dosage encore plus sensible à 2 0/0.)



Ces gouttes plongeront toutes dans la camomille pure additionnée de son volume d'alcool et rouleront à moitié gouttes sur la camomille suspecte équialcoolique, si elle contient un vingtième de térébenthine.

Par dilution convenable dans la camomille pure on dosera les vingtièmes.

On a ici un plus rapide gradient, comme cela arrive généralement pour toutes les courbes qui naissent d'une base ordonnée à l'origine, c'est-à-dire lorsqu'il faut

moins d'impureté dans la goutte pour détruire l'homéotropie, pour la faire plonger dans le liquide principal pur.

RÈGLE. — Pour doser par cinquantièmes l'essence de térébenthine dans l'essence de camomille, nous ferons des gouttes réactif avec 16 0/0 d'essence de térébenthine et 84 0/0 d'essence de camomille.

Ces gouttes seront étendues de leur volume de benzine pure.

Elles plongeront toutes dans le mélange à volume égal camomille pure et benzine. Mais elles présentent le roulement limite si la camomille

suspecte contient 2 0/0 de térébenthine et roulent toutes à 5 0/0. On dosera dans les cinquantièmes par dilutions successives dans la camomille pure et étendue elle-même de son volume de benzine, jusqu'à production du roulement limite.

VII. — *Falsifications de l'essence de citron.*

Essence de citron. — Elle s'extraît de l'écorce de citron, soit par expression, soit par distillation.

Elle est constituée presque uniquement par un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, isomère du térébenthène, ou plutôt par deux isomères.

Aussi elle a presque exactement toutes les mêmes propriétés physiques que l'essence de térébenthine :

La même densité à l'état liquide sensiblement $d=0,850$;

Le même point d'ébullition sensiblement 173° au lieu de 160° ;

La même densité de vapeur ; donc ce n'est pas un polymère ;

Le même indice de réfraction : $1,479$ au lieu de $1,476$.

Seulement c'est un carbure plus stable que le térébenthène. Une température de 300° ne change pas son pouvoir rotatoire.

Il se combine aussi plus énergiquement avec l'acide chlorhydrique, donnant toujours un bichlorhydrate (1).

La falsification la plus fréquente que l'on signale est, on le conçoit, la falsification par son isomère, l'essence de térébenthine.

Citons encore des fraudes, plus faciles à déceler et plus rares, par les huiles fixes, le pétrole bien rectifié, la benzine et la paraffine.

Les fraudes par les huiles fixes se dévoilent facilement au moyen de la tache persistante sur papier et, par le pétrole et la paraffine, au moyen d'une distillation.

Mais, pour l'essence de térébenthine, on ne signale, comme moyen d'analyse, que l'odeur développée par frottement des mains et l'essai délicat du pouvoir rotatoire avant et après chauffage à 300° .

Dans le cas d'une falsification par la térébenthine, ce pouvoir rotatoire, au lieu de rester fixe, s'accroît par la chaleur.

Je donnerai donc seulement les dosages de la térébenthine et de la benzine, le premier étant de beaucoup le plus important.

(1) DUMAS, *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 52. — LAURENT, *ibid.*, 2^e série, t. 66. — H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *ibid.*, 2^e série, t. 60; 3^e série, t. 25 et 27. — BERTHELOT, *ibid.*, 3^e série, t. 38, 39 et 40. — SOUBEYRAN et CAPITAIN, *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 26. — GERHART, *Comptes rendus*, t. 17.

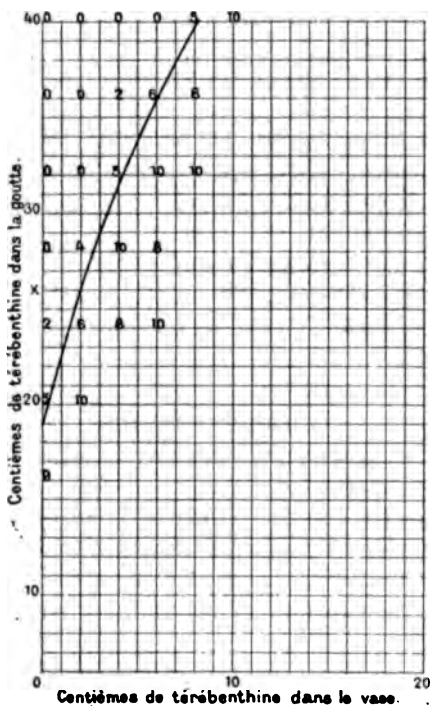
1° Falsification de l'essence de citron par l'essence de térébenthine. — A cause de cette isomérisie si parfaite, que nous venons de rappeler, on ne s'étonnera pas que non seulement ces deux liquides roulent parfaitement l'un sur l'autre, mais qu'il en soit encore de

même de leurs mélanges avec la plupart des liquides miscibles à eux.

J'ai essayé en vain, comme véhicules auxiliaires (sans pouvoir détruire l'homéotropie), l'alcool absolu, les huiles, essence et éther de pétrole, l'éther ordinaire, les huiles fixes, etc.

Un seul m'a donné de bons résultats, la *benzine* prise à *égalité de volume*, comme d'habitude.

Voici la courbe d'analyse :



Cette courbe est à grand coefficient angulaire et à gradient rapide, donc à très bons résultats.

RÈGLE. — Pour doser l'essence de térébenthine dans l'essence de citron cinquantième par cinquantième, faites des gouttes réactif par (26 0/0 de térébenthine, 74 0/0 d'essence de citron) le tout additionné de son volume de benzine. Faites tomber ces gouttes sur l'essence suspecte, de volume doublé par benzine. Si l'essence suspecte est pure, tous plongent; si elle contient 2 0/0, roulement limite, et 4 0/0 tous roulements; on dosera les cinquantièmes, comme d'habitude, par dilution.

2° Falsification de l'essence de citron par la benzine. — Cette falsification, beaucoup moins intéressante, se recherche directement, car nous avons là deux liquides bien différents.

Il nous suffira de donner la courbe d'analyse :

RÈGLE. — On voit que pour doser la benzine dans l'essence de citron le réactif pour gouttes à 33 0/0 de benzine et 67 0/0 d'essence de citron,

soit un tiers de benzine et deux tiers d'essence de citron donnera les vingtièmes et le réactif à 30 0/0 de benzine et 70 0/0 d'essence de citron qui plonge encore dans l'essence pure et roule à limite sur 2 0/0 de benzine donnera les cinquièmes.

VIII. — Falsifications de l'essence d'eucalyptus.

Essence d'eucalyptus. —

Cette essence se retire par distillation des feuilles, fleurs, fruits de l'eucalyptus globulus.

Sa composition a été étudiée par M. Cloez (*C. R.*, 1870, t. 70); elle commence à bouillir à 170°.

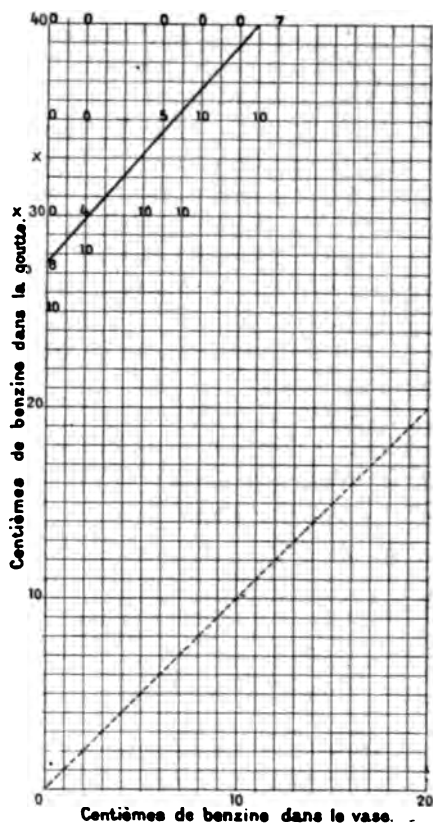
La température se fixe d'abord et rapidement à 175° et il distille la moitié du produit.

Une autre portion, qui paraît un mélange, passe entre 188° et 190°. Enfin on obtient un résidu qui n'est volatil qu'à 200°.

Le liquide distillé à 175° n'est pas chimiquement pur; on le met en digestion avec potasse, puis chlorure de calcium fondu, et on distille de nouveau.

On obtient ainsi l'*eucalyptol*, liquide fluide, incolore, de $T = 175^\circ$, de $d = 0,905$, un peu dextrogyre, de densité de vapeur $d = 5,92$. En sorte que sa formule serait $C^{12}H^{20}O$, à densité théorique 6,22. C'est une sorte de camphre; d'après Homeyer, il passerait un peu d'un terpène $C^{10}H^{16}$ à 170°.

L'essence d'eucalyptus se falsifie par l'alcool et surtout par l'essence de térébenthine, que son odeur très forte masque complètement, et aussi par une essence bon marché, l'essence de l'eucalyptus amygdalina, de densité assez différente, du reste.



L'alcool se reconnaît par la fuchsine qu'il colore, ce que ne fait pas l'essence pure.

Pour l'essence de térébenthine, on essaie si la solubilité existe dans un alcool de 67° à 68°. Mais ce caractère n'est pas plus certain que celui de la densité.

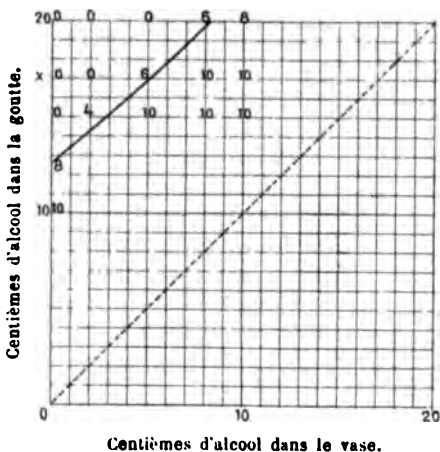
Ainsi une essence pure, de densité 0,925, étant soluble à 1 partie dans 3 parties d'alcool à 67°, donnait un mélange avec 5 0/0 d'essence de térébenthine, qui tombait à la densité 0,921 et soluble à 1 partie dans 4 parties d'alcool à 67°; et j'ai reçu de M. Macé, ingénieur distillateur à Grasse, une essence parfaitement pure, de densité = 0,921, et soluble aussi seulement dans 4 parties d'alcool à 67°.

Les densités varient, suivant l'origine, de 0,913 à 0,928 à la température de 15°.

1° *Falsification de l'essence d'eucalyptus par l'alcool.* — L'alcool s'y dosera directement d'après la courbe d'analyse ci-dessous :

Le gradient de cette courbe d'analyse est peut-être un peu moins élevé que d'ordinaire dans les falsifications avec l'alcool. Alors

nous nous limiterons à un dosage à 5 0/0, quoique le réactif 15 0/0 pourrait bien déceler 2 0/0 d'alcool.



RÈGLE. — Pour doser dans l'essence d'eucalyptus le ou les vingtièmes d'alcool, on se servira des gouttes réactif formées dans 17 0/0 d'alcool et 83 0/0 d'essence d'eucalyptus.

Ces gouttes qui plongent dans l'essence pure, auront le roulement limite sur 5 0/0 d'alcool, et roulement parfait sur une plus grande

dose. Poursuivre le dosage par dilution dans de l'essence pure.

2° *Falsification de l'essence d'eucalyptus par l'essence de térébenthine.* — Comme cette falsification est très courante, très difficile à reconnaître jusqu'à présent, et comme, d'autre part, j'avais de nombreux échantillons de pureté certaine à ma disposition, que M. Macé (de Grasse) avait bien voulu me séparer et me classer d'après leur origine (feuilles, fleurs ou fruits) et d'après l'époque de la distillation qui donne aussi des produits un peu différents,

On voit bien que les gouttes à 30 0/0 de térébenthine plongent bien toujours complètement ou presque complètement dans les divers échantillons d'essence pure, quelles que soient leur origine et la proportion de terpène qu'elles contiennent naturellement, et qu'elles roulent même mieux qu'à limite toujours sur 5 0/0 d'impureté.

J'aurais voulu pouvoir faire des vérifications aussi multipliées à propos de toutes les autres essences, avec la même certitude de leur origine naturelle. Mais il y avait à cela des difficultés pécuniaires faciles à comprendre.

IX. — *Falsifications de l'essence de genièvre.*

Essence de genièvre. — On l'obtient par distillation avec l'eau des baies de genévrier (*juniperus communis*, conifère) et on la rectifie par nouvelle distillation avec de l'eau pour l'avoir blanche et fluide, avec son odeur caractéristique, qui rappelle celles du genièvre et du bois de pin.

Elle est formée presque uniquement par un carbure $C^{10}H^{16}$, isomère du térébenthène. Ses propriétés la rapprochent donc beaucoup de l'essence de térébenthine : même point d'ébullition, $T=160^{\circ}$; densité à l'état liquide, $d=0,911$; pouvoir rotatoire gauche. Elle est peu soluble dans l'alcool, mais miscible en toute proportion à l'éther.

Ses falsifications les plus courantes sont par l'essence de térébenthine et les essences d'aspic et de lavande, la première surtout.

Pour reconnaître l'aspic et la lavande, on n'a pas d'autre moyen que la comparaison des odeurs et, pour l'essence de térébenthine, c'est peut-être aussi le meilleur. On signale pourtant encore le mélange à volume égal avec une huile fixe, qui devient laiteuse dans l'essence pure, mais donne un liquide transparent s'il y a des quantités suffisantes de térébenthine.

Il y a donc intérêt à pouvoir doser ces impuretés par la méthode homéotropique.

1^o Falsification de l'essence de genièvre par la térébenthine. — Ces deux liquides, presque entièrement formés d'isomères, roulent l'un sur l'autre ; mais on détruit très bien cette homéotropie en les mélangeant avec un égal volume de benzine.

Pour tous les mélanges synthétiques de ces deux essences, étendus de leur volume de benzine, on obtient la courbe d'analyse ci-après.

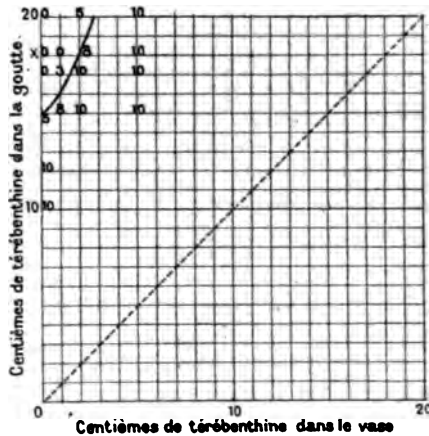
Cette courbe est à grand coefficient angulaire et très bon gradient, puisque, pour l'intervalle d'un centième de composition, on

passer des plongeurs complets aux roulements complets. Elle pourrait certainement servir à doser le ou les centièmes avec des gouttes à 16 0/0 de térébenthine.

Pour plus de sécurité, bornons-nous à la précision du cinquantième avec les gouttes à 18 0/0 de térébenthine.

RÈGLE. — Pour doser par cinquantièmes l'essence de térébenthine dans l'essence de Genièvre, on fait le mélange pour gouttes réactif qui suit : 18 0/0 d'essence de térébenthine, 82 0/0 d'essence de genièvre, le tout additionné d'un égal volume de benzine.

On fait tomber ces gouttes sur l'essence suspecte additionnée de son volume de benzine, aussi : si essence pure, tous plongeurs ; si essence souillée d'un cinquantième, roulement limité.

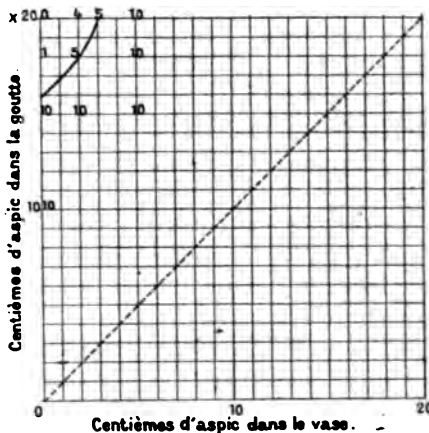


2° Falsification de l'essence de genièvre par l'essence d'aspic. — On procède encore, par addition d'un volume égal de benzine, comme pour la falsification précédente, et comme on obtient presque exactement la même courbe d'analyse, on a la même règle de dosage.

Il vaut mieux prendre cependant des gouttes à 20 0/0 qu'à 18 8/0.

RÈGLE. — Pour doser par cinquantièmes l'essence d'aspic dans l'essence de genièvre, on fait le mélange pour gouttes réactif qui suit : 20 0/0 d'essence d'aspic, 80 0/0 d'essence de genièvre, le tout additionné de son volume exact de benzine.

On fait tomber ces gouttes sur l'essence suspecte, additionnée aussi de son volume de la même benzine.



Si l'essence incriminée est pure, on a tous plongeurs; si elle contient un cinquantième d'aspic, on a roulement limite, et pour 5 0/0 et au delà roulement parfait.

Par dilution dans essence de genièvre pure additionnée d'égal volume de benzine, on reviendra au roulement limite, et la grandeur de la dilution fera connaître le nombre des cinquantièmes d'impureté.

Comme impuretés, ici, la lavande et l'aspic ne se distinguent pas; on a donc aussi le dosage de la lavande avec ces gouttes d'aspic ou inversement.

X. — Falsifications de l'essence de girofle.

Essence de girofle. — Elle s'extraît des clous de girofle ou boutons des fleurs du giroflier dit moluque (*caryophyllus aromaticus*).

C'est un mélange d'eugénol ou acide eugénique $C^{10}H^{12}O^2$ et d'un carbure $C^{10}H^{16}$, isomère du térébenthène de $d=0,918$, de $t=143^\circ$, et qui ne se combine pas avec HCl.

L'essence a une densité de 1,055 (Buignet), un point d'ébullition très élevé.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les huiles fixes.

Incolore, diaphane et assez fluide, elle a une odeur pénétrante et une saveur âcre et caustique (1).

On ne signale comme agent de falsification que l'alcool et les huiles fixes.

Le meilleur moyen pour y constater l'alcool, à la dose même de 2 0/0, est le procédé d'Oberdoffer, l'emploi du noir de platine sous cloche, qui donne de l'acide acétique, reconnaissable au tournesol.

Les huiles fixes peuvent plus facilement se reconnaître et se doser par l'eau, qu'elles viennent surnager, tandis que l'essence se précipite, ou par l'alcool qui dissout l'essence et laisse l'huile pour résidu mesurable.

Quoique l'homéotropie puisse doser l'huile dans cette essence, nous ne donnerons donc que le dosage de l'alcool, puisque, jusqu'ici, il ne peut se faire autrement.

Falsification de l'essence de girofle par l'alcool. — Vu la différence de nature chimique des deux liquides, le dosage de l'impu-

(1) BONASTRE, *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 35. — DUMAS, *ibid.*, 2^e série, t. 53. — ETLING, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 29. — SCHENCK, *ibid.*, t. 125.

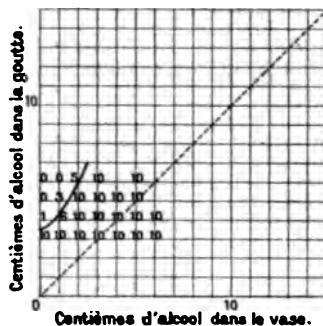
reté d'alcool se fait directement et très sûrement, à la précision de 1 ou 2 0/0 à volonté, car la courbe d'analyse que voici a un coefficient angulaire et un gradient élevés.

RÈGLE. — Pour doser l'alcool par cinquantièmes dans l'essence de girofle, faites un réactif-gouttes avec 6 0/0 d'alcool et 94 0/0 d'essence de girofle.

Elles plongent brutalement toutes dans l'essence pure et ont le roulement limite sur l'essence à 2 0/0 d'alcool, puis au delà le roulement parfait.

Par dilution dans l'essence pure, jusqu'à descendre au roulement limite, vous aurez le nombre de cinquantièmes.

Le réactif à 1 0/0 serait plus sensible encore et peut doser les centièmes.



XI. — Falsifications de l'essence de lavande.

Essence de lavande. — On l'obtient par distillation, avec de l'eau salée, des sommités fleuries de la lavande (*lavandula vera*, labiées).

Elle est formée en majeure partie d'un isomère $\text{nC}_{10}\text{H}_{16}$ du térébenthène, lequel donne un chlorhydrate liquide, et d'une proportion variable de stéaroptène.

Même fraîche et pure, elle contiendrait une petite dose d'acide acétique, qui s'accroît par l'action de l'air et de la lumière.

Bien rectifiée, c'est un liquide jaunâtre, très fluide, d'odeur forte et d'une saveur âcre, aromatique, un peu amère.

Sa densité est alors 0,875, son point d'ébullition 186° .

Elle est soluble en toute proportion dans l'alcool à 83° , l'éther, les huiles fixes et essentielles.

Elle est lévogyre et, comme l'essence de térébenthine, fait explosion avec l'iode (1).

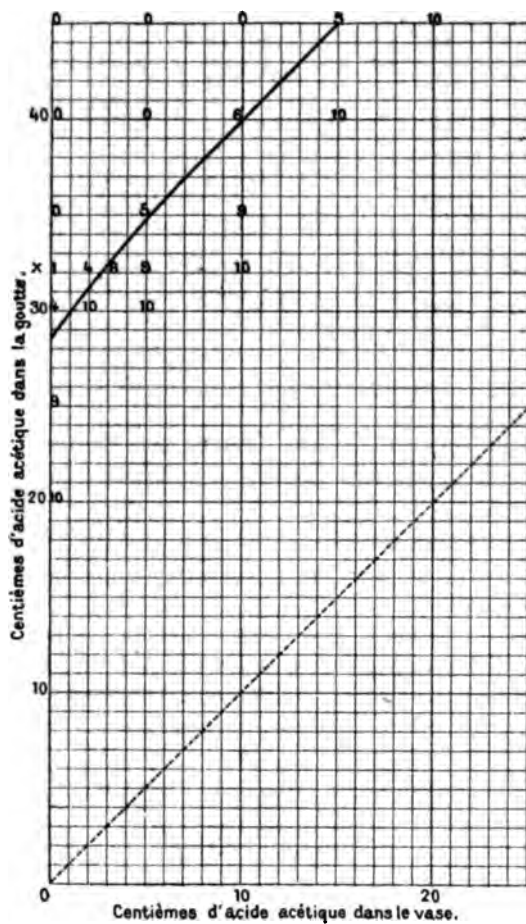
Elle est soumise à de nombreuses falsifications par l'alcool, le pétrole, l'essence de térébenthine, l'essence d'aspic, et à une altération spontanée par l'acide acétique.

Pour toutes ces falsifications, on n'a jusqu'ici d'autres ressources que de consulter l'odorat, ce qui n'est même pas bien commode, vu l'odeur très forte de l'essence pure.

(1) LALLEMAND, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 57.

Nous appliquerons donc l'homéotropie à toutes ces falsifications et altérations.

1° *Altération spontanée de l'essence de lavande par l'acide acétique.* — Le dosage peut se faire *directement*, à 2 0/0 près, d'après la courbe d'analyse ci-dessous.



Le coefficient angulaire de cette courbe d'analyse est à peu près égal à 1, et le gradient est faible, c'est-à-dire que la zone des roulements limites est un peu large.

Toutefois, on voit que le réactif 35 0/0 permettrait avec grande sécurité le dosage des vingtièmes et qu'on peut même descendre à 32 0/0 pour doser les cinquantièmes.

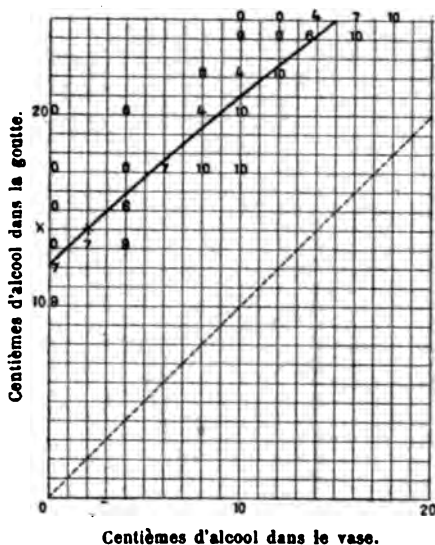
RÈGLE. — Pour doser à 2 0/0 l'acide acétique qui se développe dans la lavande, faites des gouttes réactif à 32 0/0 d'acide acétique et 68 0,0 de lavande qui plongent dans l'essence pure et ont le roulement limite sur 2 0/0.

2° Falsification de l'essence de lavande par l'alcool. — Ici encore on a un dosage direct et à peu près du même ordre de précision que le précédent, d'après la courbe d'analyse ci-contre :

RÈGLE. — Pour doser à 2 0/0 près l'alcool dans l'essence de lavande on se servira de gouttes réactif à 14 0/0 d'alcool et 86 0/0 d'essence de lavande, etc.

3° Falsification de l'essence de lavande par l'huile de pétrole ($d=0,8$).

— Vu la différence de nature des deux liquides, et comme le montre la courbe d'analyse, on peut avoir recours à un dosage direct, à 2 0/0 près, quoique le gradient soit un peu faible.

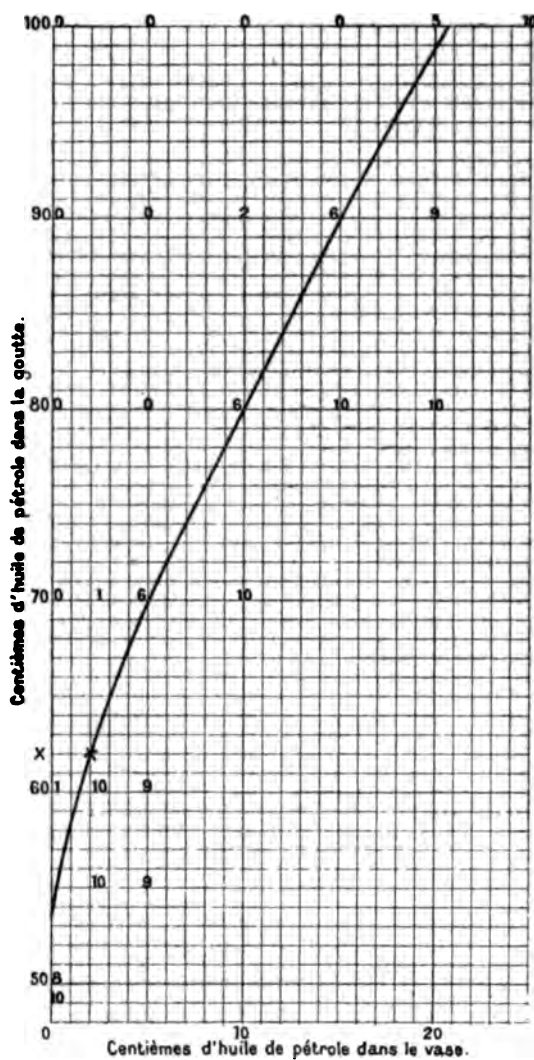


RÈGLE. — Pour doser en cinquantièmes l'huile de pétrole dans la lavande on se servira de gouttes formées de 62 0/0 d'huile de pétrole et 38 0/0 d'eau de lavande, etc.

4° Falsification de l'essence de lavande par l'essence de pétrole ($d=0,7$). — Avec l'essence de pétrole, qui est beaucoup plus volatile que l'huile, la bande de roulement est, contrairement à la précédente, très étroite et le gradient très grand, c'est-à-dire que la petite plage des roulements limites le long de la courbe d'analyse est très resserrée, que l'on passe tout de suite, par une pente raide (si on me permet cette comparaison), du plateau des roulements parfaits à la mer des plongeons. Il en résulte nécessairement des dosages absolument précis.

C'est surtout en vue de recherches antérieures pour l'explication théorique du roulement et du plongeon des gouttes que j'ai fait l'étude comparative de ces deux falsifications.

Du reste, la courbe d'analyse est la même que celle de la falsifi-



cation de l'aspic par l'essence de pétrole et on a, par suite, la même règle pratique.

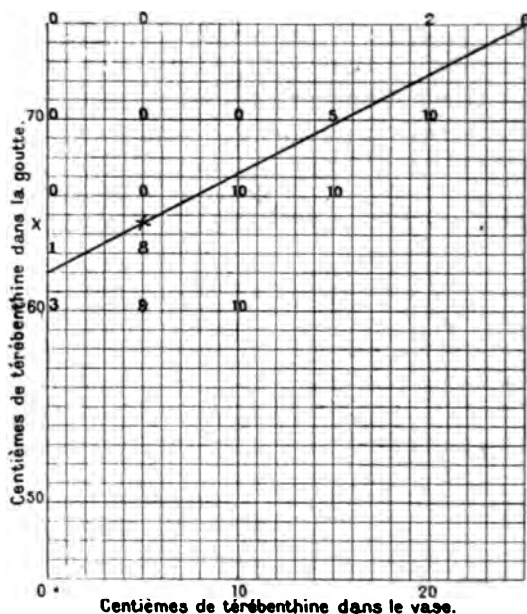
RÈGLE. — Pour doser à 1 0,0 l'essence de pétrole dans l'essence de lavande, faire les gouttes avec 5 parties d'essence de pétrole et 95 parties d'essence de lavande.

5° *Falsification de l'essence de lavande par l'essence de térébenthine.* — Nous avons affaire à un cas d'analyse assez difficile, puisque nos deux liquides sont formés d'isomères, qu'aucune réaction chimique, même celle par l'iode, ne peut distinguer.

Aussi ces deux liquides roulent-ils très bien l'un sur l'autre. Il a fallu chercher un véhicule auxiliaire, capable de détruire cette homéotropie.

Le mélange à volume égal avec la benzine donne des résultats suffisants, mais il présente cet inconvénient qu'étant d'abord trouble, et ne se clarifiant qu'avec le temps, on peut avoir des résultats un peu différents à diverses époques, par un roulement plus facile après clarification.

L'emploi de l'alcool à volume égal m'a paru préférable. Voici la courbe d'analyse :



Assurément le coefficient angulaire et le gradient de cette courbe ne sont pas excellents, mais on peut pourtant doser 5 0/0.

RÈGLE. — Pour doser par vingtième l'essence de térébenthine dans l'essence de lavande, faire des gouttes réactif avec 64 0/0 de térébenthine et 36 0/0 de lavande et étendre ce mélange, comme le liquide suspect d'un égal volume d'alcool absolu, etc.

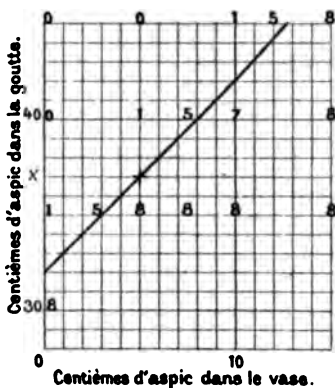
6° *Falsification de l'essence de lavande par l'essence d'aspic.* —

Cette analyse est une des trois ou quatre plus difficiles que j'aie rencontrées, ce qui se comprend, puisque nous avons affaire à deux liquides non seulement formés d'isomères, mais encore probablement de composition quantitative et qualitative bien peu différente, puisqu'ils proviennent de deux espèces de lavande.

Pourtant, il y a bien quelques petites différences entre eux, en dehors même de leur odeur. L'hydrocarbure de la lavande, $C^{10}H^{16}$, ne serait pas absolument le même (d'après Lallemand, *loc. cit.*) que l'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ de l'aspic, et la première aurait plus de tendance à se charger, même fraîche et pure, d'acide acétique (ce que montrent aussi d'ailleurs mes courbes de dosage de l'acide acétique incorporé dans chacune de ces essences supposées fraîches et pures, comme j'ai lieu de le croire). La courbe pour l'acide acétique dans la lavande est parallèle, mais au-dessus de celle qui concerne l'aspic, comme s'il y avait eu dans la première une dose préalable de 2 0/0 d'acide acétique.

Après avoir essayé en vain un très grand nombre de véhicules auxiliaires, je me suis adressé heureusement à l'essence de pétrole de $d=0,71$, et en l'employant à mi-volume, parce qu'à volume égal, à cause de sa grande volatilité, elle empêche tout roulement, comme on le voit aussi sur la courbe type donnée pour la térébenthine au début de ce travail.

Voici les résultats :



ainsi doser le ou les vingtièmes d'aspic dans la lavande.

Il y a des précautions à prendre :

Pour être bien sûr que ce n'est pas la différence de composition en pétrole, qui détruit l'homéotropie, opérer avec la même pipette jaugée, en prenant 2 d'essence et 1 de pétrole, attendre une demi-minute ou une minute entre chaque goutte. Aussi n'en faisais-je rouler que 8, d'autant qu'à la longue la surface peut changer par évaporation du pétrole.

RÈGLE. — Faire les gouttes avec 37 0/0 d'aspic, 63 0/0 de lavande et ajouter à ce mélange un demi-volume d'essence de pétrole, ainsi qu'à l'essence suspecte, on pourra

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 MAI.

Présidence de M. RIBAN, vice-président.

Sont nommés membres résidents :

M. LECLANCHÉ (Max), 114, boulevard Malesherbes ;

M. TISSIER, 8, rue Custine.

Sont nommés membres non résidents :

M. COUPIER (Lucien), ingénieur, directeur de la raffinerie Saint-Louis-Cabricelle, à Marseille ;

M. TRANQUILLE (Michel), ingénieur des ponts et chaussées, à Aix ;

M. LIAGRE (Charles), à Boves (Somme) ;

M. STEINER (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle ;

M. BAYLE, pharmacien, à Bayonne ;

M. ATANASIO QUIROGA, professeur à l'Université de Buenos-Ayres, 222, rue Peru.

Est proposé pour être membre résident :

M. BERTAULT (Maurice), 27, rue Saint-Sulpice, présenté par MM. VILLIERS et MOUREU.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. DEFOURNEAUX (Georges), chimiste du laboratoire municipal, Hôtel-de-Ville, Le Havre (Seine-Inférieure), présenté par MM. LOVITON et TASSILLY ;

M. DUTOIT (Paul), route de Malapron, 14, Genève, présenté par MM. FRIEDEL et GUYE.

M. G. BERTRAND a recherché les rapports qui peuvent exister

entre la constitution chimique des composés organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase. Il a reconnu que les corps oxydables dans ces conditions appartiennent à la série aromatique et présentent au moins deux substitutions, hydroxylées ou amidées, dans leur noyau. C'est lorsque ces substitutions ont lieu en position para que l'oxydabilité est maximum. Elle est encore très grande quand les groupements OH ou AzH^2 sont situés en ortho, mais elle devient presque nulle s'ils sont en méta.

C'est la même règle qui, d'après MM. A. et L. Lumière, régit le pouvoir développateur des corps organiques pour l'image latente photographique.

M. G. Bertrand a reconnu que le noircissement à l'air de certains sucs végétaux, tels que ceux de la racine de betterave ou de dahlia, de la russule noircissante, etc., est due à l'oxydation de la tyrosine contenue dans ces sucs, sous l'influence d'un ferment soluble spécial, la tyrosinase. Ce nouveau ferment existe non seulement dans les végétaux désignés ci-dessus, mais encore dans beaucoup de champignons, et particulièrement chez les russules. Il est beaucoup plus altérable par la chaleur et les réactifs que la laccase, mais il diffère surtout de cette dernière oxydase en ce qu'il oxyde la tyrosine, ce que la laccase ne peut faire.

M. GRIMAUX, en essayant de transformer l'anéthol en estragol, a observé que l'expérience de Cahours sur la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'anéthol n'était pas exacte. Il se forme dans cette réaction un polymère de l'anéthol. Il en est encore de même de l'action de la chaleur. En effet, soumis à une ébullition prolongée, l'anéthol élève peu à peu son point d'ébullition et donne naissance à un dimère.

M. BÉHAL présente deux notes de M. Prudhomme sur les parafuchsines, benzylées dans un ou deux noyaux phényles. Un certain nombre de ces colorants a été préparé par l'auteur au moyen de la méthode de synthèse qu'il a décrite antérieurement pour la parafuchsine et ses dérivés méthylés et éthylés. Il résulte de la comparaison des teintures sur soie, que la benzylation équivaut tout au plus à une méthylation.

Les leucobases nitrées obtenues par la condensation d'hydrols nitrés avec diverses benzylanilines sont différentes, suivant que la condensation s'est faite en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique concentré. Dans le premier cas, la liaison a lieu normalement en para vis-à-vis du groupe amidogène, et les colo-

rants sont violets : dans le second cas, elle a lieu en ortho probablement, et les colorants sont des bleus verts ou des verts.

M. A. COMBES présente une note de M. A. Collet intitulée : *Action du chlorure de propionyle α bromé sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 96. — Action du fer sur les azotates métalliques en solution. Allotropie et passivité du fer; par M. J.-B. SENDERENS.

Dans un travail relatif à l'action des métaux sur les solutions des azotates métalliques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 208; 1896), j'avais annoncé que le fer, en raison de certaines particularités, serait l'objet d'une communication spéciale.

C'est dans la réduction de l'azotate d'argent que le fer se distingue ainsi des autres métaux. Jusqu'ici, on avait simplement remarqué que souvent cette réaction s'arrête, et Dumas en trouvait l'explication dans une mince couche d'argent dont se recouvre le métal. Envisagé de la sorte, le phénomène paraît fort simple; mais on verra, par les développements qui vont suivre, qu'il est en réalité très complexe et que son étude conduit à un certain nombre de résultats assez singuliers.

J'insisterai donc sur l'action du fer sur les solutions d'azotate d'argent. J'exposerai ensuite d'une façon plus sommaire les résultats qui m'ont été fournis par les azotates de cuivre et de plomb.

1. — Fer et solutions neutres d'azotate d'argent.

J'ai tout d'abord opéré avec une solution renfermant $1/5^e$ de AzO^3Ag , soit 34 grammes par litre. A la température ordinaire (10 à 15°), un échantillon quelconque de fer (lame, barreau, fil de fer, fil de clavecin), écroui ou non, plongé dans cette solution, ne produit dans les premiers instants aucune précipitation. Ce n'est le plus souvent qu'au bout de quelques heures que l'on voit de petites parcelles d'argent se déposer sur le fer immergé; leur nombre augmente pendant quatre ou cinq jours, tout en demeurant fort

restreint, et puis la précipitation paraît complètement arrêtée. L'argent ainsi précipité ne représente qu'une fraction très minime de celui que renferme la liqueur.

Si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on fait intervenir l'action de la chaleur, l'activité du fer se déclare. C'est ainsi qu'à 60°, l'argent se précipite assez rapidement, mais la précipitation s'arrête avec le refroidissement.

Ces résultats ne changent guère avec des liqueurs deux, quatre et même six fois plus étendues. C'est à peine si les parcelles d'argent se déposent un peu plus tôt et si elles sont un peu plus nombreuses. Dans tous les cas, la précipitation de l'argent cesse au bout d'un certain temps, et elle est toujours très limitée.

Mais lorsqu'on atteint une dilution correspondant à 1/50°, et à plus forte raison à 1/100° de AzO^3Ag par litre, variant par conséquent de 3^{sr},4 à 1^{sr},7 de nitrate d'argent, le phénomène change d'allure, et la distinction entre le fer *écroui* et celui qui ne l'est pas s'établit de la façon la plus nette.

Le fer *non écroui* précipite toujours ces dernières solutions ; il se forme autour du fil ou de la lame un dépôt noir qui grossit rapidement, et la précipitation de l'argent continue jusqu'à ce qu'elle soit complète.

Le fer *écroui* se comporte d'une façon désordonnée. Telles pointes du commerce réduisent ces liqueurs, tandis que d'autres n'ont à peu près aucune action. Les barreaux et les fils de fer écrois peuvent également les réduire, mais le plus souvent ils ne le font pas et ils sont même parfois inactifs vis-à-vis de solutions beaucoup plus étendues. C'est ainsi que des fils de clavecin, de fabrication récente, n'avaient généralement pas d'action sur une solution qui contenait seulement 1/200° de AzO^3Ag par litre. Par contre, d'autres fils de clavecin qui dataient d'une douzaine d'années et dont les taches d'oxyde avaient été soigneusement enlevées, précipitaient la solution à 1/50°.

L'action des fers écrois est donc très irrégulière. Mais si on les recuit au rouge et qu'on les laisse lentement refroidir, tous ces fers (pointes, lames, barreaux et fils) précipitent la solution à 1/50° de nitrate d'argent. Il suffit, par exemple, de rougir à la flamme d'un bec de Bunsen les fils de clavecin récemment fabriqués pour que, décapés ou non, ils réduisent cette solution.

En résumé, le fer, quel qu'il soit, est inactif, ou peu s'en faut, sur les solutions neutres d'azotate d'argent, lorsque la proportion de ce sel n'y est pas inférieure à 1/30° de molécule, soit 6 grammes environ de AzO^3Ag par litre. Si la teneur en nitrate d'argent s'a-

baisse à $1/50^{\circ}$ de molécule ou au-dessous, ces solutions sont toujours précipitées par le fer *non écroui* ou *recuit*, et rarement par le fer *écroui*.

L'écrouissage du fer s'oppose donc à son action sur les solutions de nitrate d'argent. Dans certains échantillons, la partie écrouie ne constitue qu'une gaine excessivement mince, et de là vient qu'après un frottement énergique au papier de verre, ils se comportent comme les échantillons recuits. L'écrouissage peut s'être fait d'une façon irrégulière, manquer en certains endroits, ou bien l'équilibre moléculaire qui lui correspond peut avoir été modifié avec le temps, et l'on s'explique de la sorte les cas d'activité que présentent certaines parties des fers écrouis.

Passivité du fer. — Prenons actuellement du fer non écroui ou recuit et, après l'avoir plongé quelques instants dans une solution de nitrate d'argent assez concentrée pour ne pas l'attaquer, par exemple, dans la solution à $1/5^{\circ}$ de AzO^3Ag par litre, portons-le dans celle qui n'en renferme que $1/50^{\circ}$. Il ne se produit aucune précipitation. D'où il résulte que les solutions concentrées d'azotate neutre d'argent, non seulement n'attaquent pas le fer, mais que, de plus, elles le rendent *passif* vis-à-vis des solutions diluées qui devraient l'attaquer. Par suite, lorsqu'on a plongé du fer dans ces solutions concentrées, on peut y ajouter indéfiniment de l'eau sans provoquer la précipitation de l'argent.

Cette passivité du fer dans les solutions de nitrate d'argent résiste au contact d'une lame de cuivre. Elle persiste après un léger frottement qui enlève au fer les quelques parcelles d'argent déposées à la longue et lui rend son brillant primitif. Pour que le fer redevienne actif et précipite rapidement et totalement l'argent, il faut l'entamer assez profondément par un frottement énergique au papier de verre, ou bien le chauffer au rouge, ou bien encore le laisser séjourner dans l'acide chlorhydrique, même très étendu, qui le dissout lentement. Cette action de l'acide chlorhydrique ne s'accorde guère avec l'hypothèse d'une mince couche d'argent, d'ailleurs impossible à constater et qui ne serait certainement pas pas attaquée par l'acide chlorhydrique.

II. — Fer et solutions acides d'azotate d'argent.

Reprenons une des solutions de nitrate d'argent non attaquées par le fer, celle, par exemple, qui renferme $1/5^{\circ}$ de AzO^3Ag par litre, et ajoutons-y des proportions croissantes d'acide azotique à

36° B., de manière à avoir les liqueurs suivantes ramenées à 100 volumes.

Liqueurs.	Solution à 1/5 ^e de AzO^2Ag .	Acide azotique à 36° B.
A.....	90 0/0	10 0/0
B.....	80	20
C.....	70	30
D.....	60	40
E.....	50	50

Le fer non écroui ou recuit n'a pas d'action sur les liqueurs A, B, C. Il réagit, au contraire, très violemment sur la liqueur D. L'argent se précipite abondamment sous la forme d'un dépôt noir, mais il ne tarde pas à se dissoudre dans l'acide azotique dont l'action finit par l'emporter, en sorte qu'après un certain temps, l'argent s'est redissous en entier, avec dégagement d'oxyde azotique, et le fer reste inattaqué et brillant au sein de la liqueur. Si on le touche avec un fil de cuivre, la précipitation de l'argent recommence, suivie de sa redissolution dans l'acide azotique, et le fer, redevenu brillant, restera inactif jusqu'à ce qu'on le touche de nouveau avec le fil de cuivre. On a ainsi pour le fer une série de phases d'activité et de repos.

Dans la liqueur E, où la proportion d'acide azotique est de 50 0/0, ces phases d'activité du fer sont très courtes, et il ne se forme à chaque fois qu'un léger dépôt d'argent qui se redissout presque aussitôt.

Le contact d'un fil de cuivre a également pour effet de provoquer l'attaque du fer dans les solutions A, B, C, qui n'ont pas d'action par elles-mêmes, ainsi que nous l'avons dit. On observe alors les phénomènes suivants :

1° Avec la liqueur A, qui renferme 10 0/0 d'acide azotique à 36° B, on ne perçoit aucun dégagement de gaz. L'argent se précipite sur le fer sous la forme d'un dépôt noir; au bout de quelques instants, la précipitation s'arrête brusquement et le dépôt noir devient subitement blanc et prend un aspect cristallin. Ce dépôt se détache facilement du fer et met à nu la surface brillante du métal. Si on le touche de nouveau avec le fil de cuivre, les mêmes phénomènes se reproduisent. Dans l'intervalle, l'argent précipité se redissout, mais avec une extrême lenteur;

2° Avec la liqueur B qui renferme 20 0/0 d'acide azotique, une fois que l'attaque a été déterminée par le contact du fil de cuivre, elle se poursuit très longtemps en donnant lieu à un dégagement assez abondant d'oxyde azotique;

3° La liqueur C, à 30 0/0 d'acide azotique, après que le contact du fil de cuivre a provoqué la réaction, se comporte comme les liqueurs D et E dont il a été parlé plus haut.

Tels sont les phénomènes auxquels donne lieu l'addition d'acide azotique à une solution renfermant $1/5^{\circ}$ de molécule, soit 34 grammes de AzO^3Ag par litre. On les retrouve avec des solutions plus diluées, mais à la condition que la quantité d'acide diminue sensiblement dans le même rapport que le poids du sel.

Une remarque très importante, c'est que l'on ne doit toucher le fer, avant son immersion, qu'avec des doigts absolument secs. Les moindres traces d'acide azotique surtout suffisent pour provoquer l'attaque du fer dans toutes les liqueurs, quel que soit leur degré d'acidité.

Passivité du fer. — Nous venons de voir que le fer recuit n'est attaqué que par les solutions D et E, renfermant 40 et 50 0/0 d'acide azotique. Or, si l'on plonge quelques instants à peine du fer dans l'une des liqueurs A, B ou C, et qu'on le porte ensuite dans les solutions D et E, il n'est plus attaqué, ce qui indique qu'il a été rendu passif par son immersion dans les premières liqueurs. Mais, à l'encontre de ce qui se passe dans les solutions neutres d'azotate d'argent, la passivité dans les solutions acides est très instable. Le contact d'un fil de cuivre la fait cesser instantanément, ce qui n'a pas lieu pour les solutions neutres (1). Une légère exposition du fer passif à l'air, son contact avec un morceau de fer qui s'attaque, suffisent à lui rendre toute son activité. De là, la nécessité de ne toucher le fer dans ces expériences qu'avec des baguettes de verre.

Cette passivité du fer dans les solutions fortement acides d'azotate d'argent se produit non seulement lorsqu'il a été plongé dans les solutions moins acides, mais aussi lorsqu'on l'a retiré de solutions neutres assez concentrées pour ne pas l'attaquer. Elle est également déterminée par son immersion dans l'acide azotique fumant, et à ce sujet je citerai l'expérience suivante :

On plonge un fil de fer recuit dans l'acide azotique fumant où il n'est pas attaqué, et un second fil également recuit, dans une solution neutre à $1/5^{\circ}$ de AzO^3Ag qui ne l'attaque pas davantage. On

(1) A ce propos, je rappellerai qu'au sujet de la passivité du fer dans l'acide azotique, on lit dans beaucoup de traités de chimie que le fer redevient actif et attaque violemment l'acide étendu dès qu'on le touche avec une tige de cuivre. Ceux qui ~~auront~~ essayé de répéter cette expérience se seront convaincus qu'elle présente de sérieuses difficultés. En ce qui me concerne, j'ai à peu près toujours échoué.

mélange ensuite le tout, et il ne se produit absolument aucune réaction. Mais si l'on introduit dans ce mélange un troisième fil de fer recuit, il est aussitôt attaqué, ce qui montre que l'inactivité des deux autres est l'effet de la passivité que chacun d'eux a contracté dans sa liqueur respective.

Il résulte de ce qui précède que l'intervention de l'acide azotique modifie d'une certaine manière l'action du fer sur les solutions d'azotate d'argent. Ici, comme pour les liqueurs neutres, le choix du fer n'est pas indifférent, et voilà pourquoi j'ai eu soin de faire observer que dans les expériences précédentes je m'étais servi de fer recuit. On les reproduira facilement, soit avec les fils du commerce recuits, soit avec le fil de clavecin et les fils de fer désignés en métallurgie sous le nom de *fers clairs*, en prenant la précaution de les recuire et de les bien décaper. Si l'on fait usage de fers plus ou moins écrouis, la proportion d'acide azotique nécessaire pour qu'ils soient attaqués est supérieure à celle que réclament les fers recuits, et par ailleurs les résultats ne concordent pas toujours. Toutefois ces discordances sont moins nombreuses que dans le cas des solutions neutres, et cela peut tenir à ce que l'acide azotique, ainsi que nous allons le voir, agit sur le fer d'une façon inverse de celle de l'azotate d'argent, en sorte qu'il s'établit une certaine compensation.

III. — *Fer et acide azotique.*

Dans son remarquable travail sur la passivité du fer dans l'acide azotique [*Ann. chim. Phys.* (5), t. 19, p. 251 ; t. 20, p. 240]. M. Varenne avait observé que suivant les opérations mécaniques qu'a subies ce métal et suivant sa constitution physique, la concentration de l'acide capable de développer la passivité est essentiellement variable. C'est ainsi que, d'après ce chimiste, les clous du commerce sont immédiatement attaqués par l'acide ordinaire, additionné même d'une certaine quantité d'acide fumant. Au contraire, des échantillons de fer doux fortement comprimé par le laminage sont à peine attaqués dans l'acide ordinaire et deviennent passifs si l'on a préalablement introduit dans ce dernier quelques gouttes d'acide fumant. M. Varenne en avait conclu « que la concentration minima de l'acide, capable de déterminer la passivité, est en raison inverse de la condensation moléculaire du métal. »

Mes expériences ne tendent pas à confirmer ces conclusions.

Et d'abord en ce qui concerne les clous du commerce, on en trouve dans un même tas un assez grand nombre qui ne sont pas attaqués par l'acide azotique ordinaire, à 40° B.

Quant aux échantillons de fer comprimés par le laminoir ou la

filière, j'ai opéré avec des fils de fer clair de différentes grosseurs, variant depuis 0^{mm},5 (fil de clavecin), jusqu'à 6 millimètres de diamètre, et j'ai constaté que ces divers échantillons sont assez souvent attaqués par l'acide azotique ordinaire jusqu'à dissolution complète. Avec le fil de clavecin, l'attaque est très violente au début, mais elle diminue graduellement et il est rare qu'elle ne s'arrête pas au bout d'un certain temps.

J'ai eu alors la pensée de recuire ces diverses sortes de fer, pointes et fils de différentes grosseurs. Les fers ainsi recuits, décapés pour enlever la couche d'oxyde, ou non décapés, se sont tous comportés de la même manière. Non seulement ils n'ont pas été attaqués par l'acide azotique ordinaire, marquant 40° B., mais de plus il n'y a pas eu d'attaque dans l'acide azotique à 38° et 36° B., ou du moins l'attaque à peine commencée s'est arrêtée subitement à la suite d'une leur instantanée que l'on peut comparer à l'éclair qui se produit dans le rochage de l'argent. Dans l'acide à 36° B, il n'est pas rare de voir ces éclairs se succéder un certain nombre de fois avant que l'attaque cesse définitivement, ce qui indique que l'on se trouve à la limite. Et en effet, dans l'acide à 34°,5 B., j'ai vu tous les échantillons de fer recuit se dissoudre entièrement.

Les fils de fer recuits, livrés par le commerce, se comportent comme ceux qui ont été préparés dans mon laboratoire.

Il est donc hors de doute que l'écrouissage détermine l'attaque du fer dans les acides à 40° et 36° B. C'est précisément l'inverse de ce qui se passe avec les solutions neutres d'azotate d'argent, dont l'attaque ainsi que nous l'avons vu, se trouve retardée par l'écrouissage du fer.

Dans un échantillon de fil de fer clair non recuit, la partie écrouie et par conséquent attaquable par l'acide azotique ordinaire, ne constitue le plus souvent qu'une gaine très mince qui s'enlève par un léger frottement au papier de verre. De là vient que pour des échantillons tirés d'un même fil de fer clair, ceux qui étaient ainsi frottés n'étaient plus attaqués par l'acide azotique à 40 et 36° B. tandis que les échantillons non frottés se dissolvaient rapidement.

Sur une même longueur d'un fil clair non recuit, l'écrouissage doit être assez irrégulier, et c'est ce qui explique que certaines portions de ce fil ne soient pas attaquées. Il en est de même des clous du commerce, dont la structure peut se trouver en outre modifiée par les opérations mécaniques qui interviennent dans la formation de la tête et de la pointe.

Passivité du fer. — Les échantillons de fer qui ne sont pas attaqués par les acides à 40, 38, 36° B. sont rendus passifs vis-à-

vis des solutions plus étendues d'acide azotique, absolument comme s'ils avaient été plongés dans l'acide azotique fumant. M. Varenne en avait déjà fait la remarque, et c'est à tort que les traités de chimie attribuent exclusivement à ce dernier acide la propriété de rendre le fer passif. De plus, cette passivité du fer ne devra pas se définir, comme on le fait généralement, d'après son inactivité vis-à-vis de l'acide azotique ordinaire à 40°B. ou même à 36°, qui par lui-même est capable de rendre le fer passif, mais d'après son inactivité vis-à-vis d'un acide plus étendu.

IV. — *Réactions qui se produisent entre le fer et les solutions de nitrate d'argent, de cuivre et de plomb.*

1° *Azotate d'argent.* — Nous avons vu dans quelles conditions les solutions neutres d'azotate d'argent sont précipitées par le fer. Lorsque cette précipitation a lieu, et en opérant à l'abri de l'air, on constate qu'elle est accompagnée d'un faible dégagement d'oxyde azoteux. Tout d'abord le fer se dissout en partie dans la liqueur à l'état d'azotate ferreux en même temps qu'il se précipite de l'hydrate ferrique ; mais le fer dissous ne tarde pas lui-même à se transformer en hydrate ferrique qui se dépose, et au bout d'un certain temps la liqueur ne renferme plus que de l'azotate d'ammoniaque avec un peu d'ammoniaque libre.

2° *Azotate de cuivre.* — Les solutions d'azotate neutre de cuivre mises en contact avec le fer, quel qu'il soit, dans des flacons hermétiquement fermés qu'elles remplissent, sont toujours attaquées par ce métal. Avec des liqueurs concentrées (1 molécule d'azotate de cuivre cristallisée, soit 241 grammes de $(\text{AzO}^3)_2\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$ par litre), l'attaque est assez lente. Elle devient rapide avec des solutions moyennement diluées (1/10^e de molécule d'azotate cristallisée, soit 24 gr. par litre). Avec cette dernière solution, j'ai recueilli une assez grande quantité de gaz, qui se dégage en même temps que le cuivre se précipite. Au début, ce gaz renferme un peu d'oxyde azotique ; mais dans la suite, ce n'est plus qu'un mélange d'oxyde azoteux et d'azote, d'une composition assez constante, ainsi que le montrent les analyses suivantes effectuées sur des éprouvettes successives, d'égale capacité et ramenées à 100 volumes.

	AzO.	Az ² O.	Az.
1 ^{re} Éprouvette.	5	72.2	22.8
2 ^e Éprouvette.	2.3	78.4	19.3
3 ^e Éprouvette.	traces	82.4	17.6
4 ^e Éprouvette.	0.0	81.6	18.4
5 ^e Éprouvette.	0.0	82.1	17.9

Durant la précipitation du cuivre, j'ai constaté que la liqueur renfermait de l'azotate ferreux avec une forte proportion d'azotate d'ammoniaque et simplement des traces d'azotate ferrique; aussi la liqueur a une couleur verte, un peu jaunâtre. En revanche le dépôt contenait une grande quantité d'hydrate ferrique.

Après la précipitation du cuivre, l'action du fer se continue sur l'azotate ferreux de la solution. Il se précipite de l'hydrate ferrique et l'acide azotique se transforme en ammoniaque. Aussi après un temps plus ou moins long, la liqueur devient incolore. Elle a une réaction très alcaline, et sent fortement l'ammoniaque.

3° Azotate de plomb. — Dans le tableau des précipitations métalliques, les divers auteurs, à la suite de Thénard (*Traité de chimie*, 6^e édit. t. 3, p. 29), rangent les sels de plomb parmi ceux dont les solutions sont précipitées par le fer et le zinc. C'est sans doute l'analogie que l'on avait observée entre ces deux métaux dans un bon nombre de précipitations de sels métalliques qui a conduit à la continuer pour les sels de plomb. Mais c'est là une fausse induction, car si le zinc précipite l'azotate de plomb, il n'en est plus de même du fer, et la démonstration expérimentale en est si facile et si concluante qu'il est probable qu'elle n'a jamais été faite et que l'on s'est contenté, comme je le disais, de simples analogies.

J'ai plongé différentes sortes de fer (fil de fer clair ou recuit, pointes, fil de clavier) dans des solutions d'azotate neutre de plomb, à divers degrés de concentration, contenant par litre depuis une molécule de $(\text{AzO}^3)\text{Pb}$ (331 gr.), jusqu'à $1/40^{\text{e}}$ de molécule ($8^{\text{e}}, 3$). Ces solutions remplissaient entièrement des flacons bouchés à l'émeri.

Dans aucun cas, à la température ordinaire, il n'y a eu précipitation du plomb, et après plusieurs jours le fer restait inattaqué au sein de la liqueur. Quelquefois, la surface du fer était terne, mais cela tenait à l'air dissous dans la liqueur et à la formation d'un hydrate ferrique qui se déposait à la longue et en quantité impondérable. Quant à la liqueur, elle ne renfermait pas traces de fer.

J'ai soumis quelques-uns de ces flacons à l'action de la chaleur et je les ai portés au voisinage de 100° sans provoquer encore la moindre précipitation.

L'addition d'acide azotique ne donne pas de meilleurs résultats. L'acide agit simplement sur le fer pour donner un azotate et de l'hydrate ferrique.

Il faut donc conclure de tous ces faits que le fer est inactif vis-à-vis des solutions, soit neutres, soit acides d'azotate de plomb.

V. — *Conclusions.*

On voit par ce qui précède que la loi de Richter relative aux précipitations métalliques dont j'ai signalé les nombreuses irrégularités dans une communication précédente (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 208; 1896) ne se vérifie pas davantage dans l'action du fer sur les solutions d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent. Quant aux solutions de nitrate de plomb, elles n'éprouvent de la part du fer aucune réduction.

De plus l'action du fer, en ce qui concerne l'azotate d'argent, donne lieu soit avec les solutions neutres, soit avec les solutions acides, à des phénomènes contradictoires qu'une observation attentive m'a permis de rattacher à deux états moléculaires du fer, qui correspondent l'un à l'érouissage de ce métal et l'autre au recuit.

Une autre particularité que présente le fer vis-à-vis des solutions d'azotate d'argent c'est sa passivité; et ici encore, l'allotropie du fer et son influence dans les réactions ont été mises en évidence par des faits très nombreux.

En rapprochant ces résultats des phénomènes du même ordre que l'on rencontre avec l'acide azotique, il m'a été facile de montrer que les deux états allotropiques déjà signalés interviennent dans l'attaque du fer par cet acide, comme aussi dans sa passivité.

On sait qu'à propos de cette passivité du fer dans l'acide azotique, les auteurs ne sont pas d'accord sur la cause qui la produit : les uns, l'attribuant à une couche d'oxyde ferroso-ferrique (Ramann); les autres à une couche gazeuse (Mousson, Varenne); d'autres enfin à un état électrique particulier du fer (de Regnon, Renard, et Schoënn). Chacune de ces opinions a peut-être le tort d'être trop exclusive, car au lieu de se repousser mutuellement, elles peuvent au contraire se compléter. Je crois même qu'à ces diverses causes il est permis d'en ajouter une autre qui semble se dégager de mes expériences; c'est l'allotropie. J'ai montré l'influence qu'exerce sur le fer, au point de vue de son activité vis-à-vis du nitrate d'argent ou de l'acide azotique, la différence de structure moléculaire qui résulte de l'érouissage ou du recuit. L'immersion du fer dans les solutions concentrées de nitrate d'argent ou d'acide azotique produirait des effets analogues; elle provoquerait dans ce métal une modification allotropique qui le rendrait inactif vis-à-vis de solutions plus diluées.

N° 97. — Sur une nouvelle méthode de séparation des méthylamines ; par M. Marcel DELÉPINE.

Quand on prépare les amines grasses par l'action des éthers d'acides minéraux sur l'ammoniaque, on obtient toujours un mélange d'amines prévues par l'équation générale :



où n varie de 1 à 4.

De là, la nécessité d'une séparation pour se procurer les amines pures. Pour les termes propyliques et au-dessus, la différence des points d'ébullition, provoquée par une substitution du radical alcoolique à un atome d'hydrogène ammoniacal, augmente suffisamment pour permettre une séparation par distillation fractionnée, de sorte que les méthodes détournées, imaginées pour faire cette séparation, s'appliquent surtout aux séries méthylique et éthylique. Je passe rapidement sur ces méthodes :

1° Méthode d'Hofmann (1), par l'éther oxalique ; modifiée par MM. Du villier et Buisine (2), elle permet à ces auteurs d'étudier la composition du chlorhydrate de triméthylamine commercial. M. Müller (3) apporta encore dans la suite quelques modifications de détail au procédé suivi par MM. Du villier et Buisine.

2° Méthode de Heintz (4), par l'acide nitreux. L'auteur l'essaya sur les éthylamines ; J. Bode (5) l'ayant appliquée aux méthylamines du chlorhydrate commercial, obtint la triméthylamine souillée d'ammoniaque, même quand on l'applique à un mélange d'amines ne contenant pas cette dernière.

Outre ces deux méthodes générales, on peut citer encore les procédés suivants, destinés seulement à l'obtention de la triméthylamine pure :

Précipitation par le chlorure de platine de la solution de chlorhydrates dans l'alcool absolu (M. Eisenberg) (6).

Distillation de l'iodure de tétraméthylammonium avec l'oxyde de plomb (J. Veiss) (7), ou de l'hydrate seul (A. Partheil) (8).

Précipitation par l'iode ioduré (J. Veiss) (9).

(1) *Rép. de chimie pure*, t. 5, p. 44.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 23, p. 289.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1884, t. 42, p. 202.

(4) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 138, p. 319.

(5) *Ibid.*, 1892, t. 267, p. 254 et suiv.

(6) *Bull. Soc. chim.*, t. 36, p. 75 ; *D. ch. G.*, 1880, t. 13, p. 1667.

(7-8-9) *Lieb. Ann. Ch.*, 1892, t. 267, p. 254 et suiv.

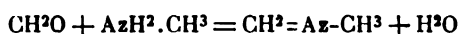
On peut reprocher à ces trois derniers procédés, outre leur application restreinte à l'obtention de la triméthylamine, d'être coûteux et difficilement applicables en grand.

Au procédé de Heintz, on peut reprocher la destruction irréparable de la monoamine et, par suite, l'impossibilité de l'appliquer avantageusement aux mélanges qui en sont riches; enfin, elle donne de mauvais résultats avec les méthylamines.

Quant à la méthode d'Hofmann, simple en apparence, elle demande beaucoup de soin dans son application et ne devient exacte qu'en suivant les observations de O. Wallach. Elle a donné, modifiée, d'excellents résultats à MM. Du villier et Buisine (*loc. cit.*).

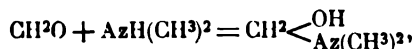
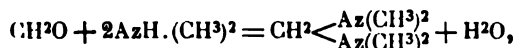
La nouvelle méthode que je propose et que j'ai appliquée à la séparation des méthylamines m'a été suscitée par les faits suivants :

I. — M. Henry (1) a montré que la méthylamine s'unit à l'aldéhyde formique selon l'équation :



pour donner le composé $\text{CH}_2 = \text{Az}-\text{CH}_3$, bouillant à 166° ;

Que la diméthylamine donne avec le même agent :



suivant que l'aldéhyde est employée en quantité théorique ou en excès; ces corps bouillent tous deux vers $80-85^\circ$ (2);

Enfin, j'ai supposé que la triméthylamine n'ayant plus d'hydrogène typique, ne réagirait pas, M. Kolotoff (3) ayant démontré, il y a longtemps, que la triéthylamine ne s'unissait pas à l'aldéhyde formique.

Les points d'ébullition des nouveaux composés sont donc notablement écartés et au lieu de la suite de températures,

	— 3°	+ 8°	+ 9° (1),
on a :	166° ,	$80-85^\circ$,	+ 9° .

(1) *Bull. Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 26, p. 200; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1894, t. 44, p. 415.

(2) *Bull. Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 28; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1895, t. 43, p. 158.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, 1886, t. 45, p. 253.

(4) Les derniers chiffres donnés par Hofmann sont respectivement :

$$-6^\circ \text{ à } -5,6^\circ; \quad +7^\circ, 2 \text{ à } 7^\circ, 3; \quad +3^\circ, 2 \text{ à } 3^\circ, 8$$

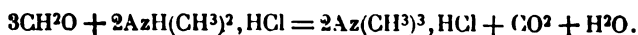
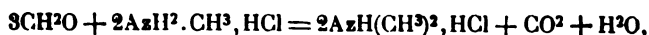
(*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 2, p. 504.)

c'est-à-dire des intervalles permettant la distillation fractionnée.

II. — M. Kolotoff (*loc. cit.*) a trouvé que les combinaisons des éthylamines avec l'aldéhyde formique régénèrent l'aldéhyde et un sel d'amine sous l'influence des acides. Il y avait lieu de croire qu'il en serait de même avec les dérivés des méthylamines.

Le problème paraissait donc résolu : il n'y avait qu'à séparer le sel formé de l'aldéhyde régénérée, en faisant bouillir, pour chasser l'aldéhyde volatile.

Au moment où je commençais l'exécution de ces idées, MM. Brochet et Cambier (1), dans une étude sur l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux, reprirent d'anciennes expériences de Plöchl (2) et confirmèrent que l'aldéhyde formique réagit, à chaud, sur les chlorhydrates de monométhylamine et de diméthylamine pour les transformer en amines plus méthylées :



On ne peut donc songer, pratiquement, à faire bouillir la combinaison méthylénique pure, obtenue, avec un excès d'acide, car l'aldéhyde formique, en solution, est assez difficile à chasser. Toutefois, il convient de dire qu'avec un excès d'acide suffisant, on la volatilise assez rapidement pour que la transformation n'ait eu lieu que sur une très faible portion du produit ; à l'analyse, les chloroplatinates de chlorhydrates ainsi formés donnent presque les chiffres théoriques, ce qui montre que l'action méthylante de l'aldéhyde formique a été fort restreinte.

On peut tourner la difficulté en faisant entrer l'amine dans une combinaison insoluble, d'où il soit facile de la régénérer, ou en utilisant des corps qui se combinent à l'aldéhyde formique et permettent son élimination rapide. L'alcool peut servir dans ce dernier cas, l'acide picrique, le réactif bismuthique dans le premier.

Préparation des combinaisons méthyléniques des amines et séparation d'avec la triméthylamine.

Les sels dont je me suis servi pour effectuer la séparation projetée étaient : du chlorhydrate de triméthylamine commercial, du chlorhydrate des méthylamines formées par l'action du nitrate de méthyle sur l'ammoniaque, et enfin des eaux-mères sirupeuses

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 13, p. 392.

(2) *D. ch. G.*, t. 21, p. 2117; *Bull. Soc. chim.*, 1889, t. 1, p. 370.

provenant de la préparation de la monométhylamine par le procédé dernièrement indiqué par MM. Brochet et Cambier (1).

Dans les trois cas. on opère de même, et il n'y a de différence que dans les quantités relatives des produits obtenus.

Après avoir séparé le plus possible le sel ammoniac suivant les indications autrefois données par M. C. Vincent (2), on verse la solution sirupeuse des amines sur de la soude ou de la potasse en morceaux et on dirige les gaz dans de l'aldéhyde formique commerciale, contenue dans deux flacons de Woulf, refroidis soigneusement. La dissolution s'effectue avec un dégagement de chaleur. une augmentation de volume et une diminution de densité considérables. Quand il ne se dégage plus de gaz à froid, on chauffe doucement pour chasser toutes les bases gazeuses; les dernières portions qui, dans le cas d'un chlorhydrate commercial, sont des homologues supérieurs, peuvent avantageusement être recueillies à part.

Le liquide ainsi obtenu dans le premier flacon de Woulf (le second servant seulement de témoin) contient, d'après nos suppositions, la triméthylamine non combinée, les combinaisons méthyléniques des amines primaire et secondaire et d'un peu d'ammoniaque avec l'aldéhyde formique et, en outre, l'excès d'aldéhyde formique ajouté intentionnellement et de l'eau provenant à la fois de l'aldéhyde formique et des vapeurs d'amines qui en entraînent.

Ce liquide est soumis à une première déshydratation sur son poids de potasse caustique dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Un long tube descendant, relié à l'extrémité haute de ce réfrigérant, sert à conduire les gaz qui se dégageront dans l'eau distillée d'un flacon de Woulf.

Au moyen d'un tube à brome, traversant le bouchon du ballon, on fait arriver le liquide à déshydrater. Au contact de la potasse, celui-ci s'échauffe et se met à bouillonner légèrement; c'est la triméthylamine qui se dégage, entraînant quelques vapeurs que le réfrigérant, maintenu à 10-11°, fait refluer; elle va se dissoudre dans le flacon de Woulf. En même temps, le liquide du ballon se sépare en deux couches, dont la supérieure est ensuite décantée dans un flacon sur son poids de potasse caustique destinée à compléter la déshydratation. On agite de temps en temps et, quand la couche inférieure n'augmente plus de volume, on procède à la distillation fractionnée du liquide.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 537.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1877, t. 27, p. 148.

A cause de la triméthylamine que contient encore ce liquide, il faut faire suivre l'extrémité du réfrigérant de deux matras successifs refroidis vers $+5^{\circ}$ et reliés enfin à un flacon de Woulf contenant un dissolvant. On commence la distillation vers $12-15^{\circ}$, ce qui provoque le départ de la presque totalité de la triméthylamine. Elle se débarrasse dans les flacons refroidis des vapeurs condensables qui l'accompagnent et s'y condense en partie; le reste atteint le flacon de Woulf et s'y dissout. On distille jusqu'à 20° .

Le premier matras refroidi, sorti du réfrigérant, laisse distiller la triméthylamine dans le second matras. Le résidu, généralement peu abondant, est joint au résidu de la distillation jusqu'à 20° . Le second matras contient de la triméthylamine pure qu'on peut faire passer dans le flacon de Woulf ou recueillir anhydre, si on intercale un tube à potasse ou à chaux vive sur le parcours du gaz.

La distillation est alors reprise de 20 à 30° en utilisant les mêmes matras refroidis; la portion qui se condense, encore riche en triméthylamine, est peu abondante et peut être traitée comme ci-dessus.

A partir de 30° , on distille comme à l'ordinaire. Dès la première distillation, on perçoit des maxima dans les quantités distillées: 30 à 50° , portion presque nulle; 50 à 70° , abondante; 70 à 90° , faible; 90 à 110° , variable; 110 à 140° , faible; 140 à 170° , forte. Dans le cas de la triméthylamine commerciale, il reste dans le ballon un liquide peu soluble. Ce sont les combinaisons méthyléniques des amines supérieures signalées par MM. Duvillier et Buisine. Il y en a généralement trop peu, quand on part de 1 ou 2 kilogrammes de chlorhydrate brut, pour pouvoir les séparer entre elles par distillation fractionnée. Si l'on en veut séparer les amines, on pourra opérer comme il sera indiqué plus loin pour la monométhylamine.

En faisant une nouvelle distillation des fractions obtenues ci-dessus, après les avoir déshydratées par un contact de quelques heures avec des pastilles de potasse, on trouve deux points fixes, l'un vers $67-68^{\circ}$, l'autre à 166° .

Ce dernier point fixe est le point d'ébullition de la combinaison méthylénique de la méthylamine. Quant à la fraction $80-85^{\circ}$, correspondant aux combinaisons méthyléniques de la diméthylamine, elle manque; par contre, une portion inattendue vers $67,5^{\circ}$ s'est montrée abondante: elle correspond à la diméthylamine. Les trois bases sont donc séparées. Dans ce qui suit, je vais envisager l'étude de chacune d'elles et sa régénération.

A. — Triméthylamine.

1° Chlorhydrate de triméthylamine. — Nous avons vu que cette base se séparait, dès le début des manipulations relatives à la déshydratation, de la solution des bases dans l'aldéhyde formique. Elle ne peut être évidemment souillée que par un peu du composé diméthylaminé passant à 67-68° et, si l'on a observé les faciles précautions que j'ai indiquées, on peut réduire presque à néant l'entraînement des vapeurs de ce composé.

Dans tous les cas, il suffit de saturer la base anhydre ou sa solution par l'acide chlorhydrique pour obtenir une solution qui, concentrée au bain-marie jusqu'à pellicule, donne par refroidissement un sel cristallisé en prismes incolores, durs, très hygrométriques. On les sépare à la trompe, on les lave avec un peu d'alcool absolu et on les sèche rapidement. C'est le chlorhydrate de triméthylamine pur.

Analyse.

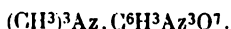
	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	37.77	37.69
Hydrogène.....	11.07	10.48
Chlore.....	36.67; 37.18	37.17

Les eaux-mères peuvent redonner, par concentration, une nouvelle quantité de sel pur.

Le chlorhydrate de triméthylamine ainsi séparé fond à 274-275° et aussitôt se met à bouillonner. Ce point de fusion dépasse de 60° celui qu'ont indiqué dernièrement MM. Brochet et Cambier (1).

Il fournit un chloroplatinate qui cristallise facilement de sa solution aqueuse en très gros cristaux octaédriques ou cuboctaédriques dont la couleur rappelle celle du bichromate de potasse. Analysé, ce chloroplatinate a donné 37,01 et 37,06 0/0 de platine, au lieu de 36,93.

2° Picrate de triméthylamine. — C'est un corps cristallisant en petits prismes jaune pâle, fusibles à 216° (non corr.) en un liquide rouge qui ne tarde pas à bouillonner. Sa formule est

*Analyse.*

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	37.83	37.50
Hydrogène.....	5.18	4.16

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 43, p. 537.

Il est assez peu soluble dans l'eau (1,30 0/0) et n'est pas déliquescent.

3° *Di-iodure de triméthylamine* $(\text{CH}_3)_3\text{AzI}_2$. — En versant une solution d'iode ioduré dans une solution de triméthylamine, on obtient un précipité jaune, d'odeur rappelant celle de l'iodoforme et de la triméthylamine; la précipitation est si complète que la liqueur surnageante est incolore. Séché rapidement dans le vide sec, il perd un peu d'iode et devient plus rouge; il fond à 66° en un liquide noir, sans éclat. Il a donné à l'analyse :

Azote 0/0..... 4.25 et 4.32

chiffres correspondant assez bien à la formule $(\text{CH}_3)_3\text{AzI}_2$, qui contient :

Azote 0/0.... 4.47

C'est un corps peu stable; au bout de quelques jours, même conservé en flacon bouché, il forme un déliquium noirâtre, visqueux, inodore.

On l'obtient également en broyant de l'iode avec un excès de triméthylamine, ou en ajoutant à la base une solution alcoolique d'iode. Si on chauffe le produit en suspension dans l'eau ou l'alcool, tout d'un coup il disparaît, en colorant à peine le liquide en jaune et en lui communiquant une odeur d'iodoforme. Par concentration du liquide, on obtient de larges tables blanches, magnifiquement cristallisées, non déliquescentes, qui sont de l'iodhydrate de triméthylamine, comme le montrent les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $(\text{CH}_3)_3\text{Az.IH}$.
Azote.....	7.11	7.48
Iode.....	67.19	67.91

L'iodhydrate de triméthylamine fond vers 260° en un liquide rouge formant une masse brune, dure, par le refroidissement.

4° *Tétraiodure d'iodhydrate de triméthylamine* $(\text{CH}_3)_3\text{AzIH.I}_4$. — Si, au lieu d'employer la triméthylamine caustique dans l'expérience précédente, on emploie un sel de triméthylamine, il se forme, non un précipité jaune amorphe, mais un précipité vert bleuâtre, cristallisé en brillantes lamelles, fusibles nettement à 65° en un liquide inodore; c'est ce corps que J. Weiss (1) a mis à profit pour retirer la triméthylamine dans un mélange de méthylamine et d'ammoniaque.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 267, p. 258.

J'ai trouvé à l'analyse les mêmes chiffres que l'auteur allemand qui n'en donne pas le point de fusion.

5° *Action du réactif de Nessler sur la triméthylamine.* — Il se produit un précipité blanc qu'un excès d'eau permet de redissoudre très facilement.

B. — *Composé bouillant vers 67°,5.*

Ce composé inattendu se présente comme un liquide très mobile, incolore, d'odeur extrêmement vive et irritante rappelant, exaltée, celle de l'aldéhyde formique et des méthylamines. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool ; mais le benzène, le sulfure de carbone, l'éther sec donnent des solutions *louches* qu'un excès du corps dissous, aussi bien que du dissolvant, fait disparaître. L'agitation de la solution louche avec la potasse sèche, le chlorure de calcium, la rend limpide, ce qui fait prévoir l'existence de l'eau.

Distillé un grand nombre de fois sur la potasse, son point d'ébullition s'altère et varie de 66 à 85° ; on finit par n'avoir plus de point fixe net, mais les deux portions extrêmes sont toujours les plus abondantes. Abandonné pendant longtemps avec de la potasse et agité de temps à autre, on le partage en deux couches et on fait augmenter la teneur en azote ; le point d'ébullition se porte davantage vers 85°.

On conçoit donc déjà que ce produit ne doit pas être un corps défini, mais un mélange, bouillant sensiblement à point fixe. De ce fait, sa composition peut varier.

I et II sont des analyses se rapportant à des échantillons provenant d'opérations différentes. On a trouvé pour 100 :

	I.	II.
Carbone	51.72	50.80
Hydrogène.....	13.72	13.40
Azote.....	19.78	19.86
Oxygène (diff.).....	14.78	15.94

Ces chiffres font voir qu'on n'a affaire ni à la diamine $\text{CH}_3\text{—}\begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$, qui n'est pas oxygénée, ni à l'amino-alcool $\text{CH}_3\text{—}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$, qui exige moins d'azote et plus d'oxygène.

Je crus d'abord que ce corps était l'anhydride éther-mixte de l'amino-alcool, accompagné d'un peu d'eau. Une formule telle que



exigeant, en effet :

Carbone.....	52.17
Hydrogène.....	12.07
Azote.....	20.29

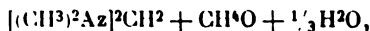
En faveur de cette hypothèse militaient la présence probable de l'eau, le bas point d'ébullition, la densité (0,78 au lieu de 0,81 pour $\text{CH}_2\text{Az}(\text{CH}_3)_2$) et ce fait que, si on prépare l'amino-alcool comme M. Henry l'a indiqué par l'action d'un excès d'aldéhyde sur la diméthylamine, qu'on le sépare par le carbonate de potasse et qu'on le distille ensuite sur la potasse, on obtient précisément le point d'ébullition 67°,5.

Il était assez logique d'admettre que la potasse, enlevant de l'eau à 2 molécules d'alcool, formait l'éther mixte correspondant.

Cependant, les différences énormes et constantes des teneurs en hydrogène trouvées et calculées m'en firent douter, et, après avoir reconnu par plusieurs analyses concordantes que cet excès d'hydrogène existait réellement, je cherchai une autre explication.

Si l'on se reporte à la composition du liquide désigné commercialement sous le nom de formol, on sait qu'il contient encore beaucoup d'alcool méthylique.

En supposant la formule



on a comme composition centésimale :

Carbone.....	51.42
Hydrogène.....	13.33
Azote.....	20.00

c'est-à-dire des chiffres mieux en accord avec les résultats expérimentaux.

Cette formule diffère de la formule primitive par H^2 en plus. On

peut mettre en évidence l'alcool méthylique de la façon suivante : on neutralise exactement la base par un acide et on fractionne de façon à recueillir un volume de liquide environ égal à celui de la base employée ; la distillation commence au-dessous de 100° et le liquide distillé donne, par action de l'iode et du phosphore rouge, de l'iodure de méthyle dont le poids a été, dans une expérience, 80 0/0 du poids théorique à obtenir. Ce résultat atteste suffisamment la présence de l'alcool méthylique. Il est probable que celui-ci, lors des déshydratations faites avec la potasse dans les opérations antérieures, s'est réfugié de préférence dans les bases liquides et que, par les distillations faites ensuite, il a donné, avec un peu d'eau et la diamine bouillant à 85°, le mélange moléculaire ci-dessus, bouillant à point fixe. Quand on opère la déshydratation par le carbonate de potasse, c'est la même explication qui s'applique.

C. — *Régénération des amines de leurs combinaisons méthyléniques.*

1° *Par l'acide picrique.* — Si l'on sature une solution aqueuse des bases bouillant respectivement à 67°,5 et 166° par une solution aqueuse d'acide picrique, on obtient par évaporation spontanée les picrates de diméthylamine et de monométhylamine.

Le *picrate de diméthylamine* ainsi obtenu se présente en cristaux losangiques jaunes, non déliquescents, fondant à 155-156° en un liquide rouge. En employant une solution alcoolique d'acide picrique, on obtient immédiatement un précipité de lamelles losangiques fondant à la même température. La formule du picrate de diméthylamine est $(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Az}_3\text{O}_7$ d'après les analyses :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	35.47; 35.56	35.04
Hydrogène	4.28; 4.17	3.73

Il se dissout dans 56 parties d'eau (1,79 0/0).

Le *picrate de monométhylamine* se présente en gros cristaux orthorhombiques avec dômes accentués. Il fond à 207° (non corr.), c'est-à-dire à une température fort différente de celle du corps que MM. Dudden et Scharff (1) obtinrent en précipitant la base $(\text{CH}_2=\text{Az}-\text{CH}_3)$ en solution chloroformique par une solution également chloroformique d'acide picrique. Dans ces conditions, on ob-

tient un picrate $(\text{CH}^2=\text{Az}-\text{CH}^3)^3\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$, fusible à 127-128°, dont la composition confirme la formule assignée par MM. Brochet et Cambier (1) à la base désignée primitivement par M. Henry par la formule $\text{CH}^2=\text{Az}-\text{CH}^3$.

Le picrate de monométhylamine a la formule $\text{CH}^3.\text{AzH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$, comme le montrent les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour	
		$\text{CH}^3\text{AzH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$.	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$.
Carbone.....	31.87	32.30	40.22
Hydrogène.....	3.52	3.08	5.02

Il se dissout dans 75 parties d'eau (1,33 0/0) et n'est pas déliquescent.

L'acide picrique fournit ainsi un moyen de séparer les amines de leurs combinaisons méthyléniques.

2° *Par l'acide chlorhydrique et l'alcool.* — On ajoute un excès d'acide chlorhydrique aux bases méthyléniques et 3 à 4 volumes d'alcool; il suffit de faire bouillir pour obtenir l'éther diéthylique de l'aldéhyde méthylique, reconnaissable à son odeur; on peut même facilement l'isoler du liquide distillé au moyen du chlorure de calcium qui le sépare. On renouvelle deux fois l'attaque par l'acide et l'alcool et on élimine ainsi à peu près toute l'aldéhyde formique. On évapore la solution chlorhydrique au bain-marie, jusqu'à siccité, et on reprend par l'alcool absolu bouillant; par refroidissement de ce véhicule, les chlorhydrates cristallisent.

Le chlorhydrate de diméthylamine ainsi préparé, a donné à l'analyse :

Carbone.....	29.04
Hydrogène.....	10.42
Chlore.....	43.32; 43.19

au lieu de :

Carbone.....	29.44
Hydrogène.....	9.81
Chlore.....	43.56

Il est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool, bien plus que les chlorhydrates de monométhylamine et de triméthylamine. Il

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 43, p. 392.

cristallise en longs prismes occupant toute la largeur du vase, fusibles vers 171° (non corr.) en un liquide incolore qui ne boutonne que beaucoup plus haut.

Le chlorhydrate de monométhylamine s'est présenté avec son aspect habituel de paillettes nacrées, fusibles vers $210-220^{\circ}$ peu nettement, comme l'indiquaient dernièrement MM. Brochet et Cambier (*loc. cit.*).

Sa pureté dépend du soin que l'on a mis à la rectification de la base; au cas d'un sel provenant de la triméthylamine commerciale (I), on trouve souvent un petit excès de carbone; au cas d'un chlorhydrate provenant des amines engendrées par le nitrate de méthyle et l'ammoniaque, on a eu à l'analyse (II).

	Trouvé.		Calculé pour $\text{CH}^3\text{Az. HCl}$.
	I.	II.	
Carbone.....	18.50	16.95	17.77
Hydrogène.....	9.48	8.85	8.88
Chlore.....	"	51.93	52.59

3° *Séparation par le réactif iodobismuthique.* — Ce réactif, ne précipitant pas l'ammoniaque, peut être avantageusement employé pour la base bouillant à 166° , laquelle peut se trouver accompagnée d'un peu d'hexaméthylène-amine, si le chlorhydrate primitif n'a pas été entièrement privé d'ammoniaque. Au réactif chaud, on ajoute une solution chaude et chlorhydrique de la base. Il se fait un précipité rouge, cristallisé en paillettes hexagonales, qui est l'iodobismuthate de méthylamine $(\text{CH}^3\text{Az. III})^3 \cdot 2\text{BiI}^3$. On l'essore à la trompe, on le lave avec du réactif dilué, puis avec un peu d'alcool; pour en régénérer la base, il suffit de faire bouillir avec de la potasse ou de la soude.

Avec la base diméthylaminée, les résultats sont mauvais; la base régénérée contient encore un peu d'aldéhyde formique, comme si la diamine ne se décomposait pas totalement par l'action du réactif.

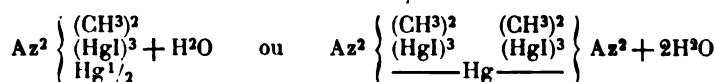
D. — Action du réactif de Nessler sur la diméthylamine et la monométhylamine.

Avec la diméthylamine, on observe la même chose qu'avec la triméthylamine, précipité blanc soluble par addition d'eau. Avec la monométhylamine, il se fait un précipité jaune pâle, floconneux, persistant même à l'ébullition; il est insoluble dans la potasse,

l'eau, les acides dilués; l'acide sulfurique concentré le dissout à l'ébullition, mais en diluant la solution, on fait renaître le précipité si la chauffe a été de courte durée. Les chlorures, en présence de l'acide chlorhydrique, le dissolvent, et la solution peut être précipitée par l'hydrogène sulfuré pour doser le mercure, ou traitée par le perchlorure de fer pour en chasser l'iode et le doser par le procédé Deflos. Après élimination, soit de l'iode, soit du mercure, on peut doser la méthylamine alcalimétriquement en la chassant de la liqueur par la potasse dans l'appareil de Schlœsing. On a ainsi trouvé :

Mercure	59.10
Azote.....	2.44; 2.63
Iode.....	32.98; 32.95

Une formule telle que :



exige

Mercure	60.50
Azote.	2.42
Iode.....	32.92

Ce précipité noircit lentement à la lumière.

Il se distingue très bien de celui que donne l'ammoniaque par sa couleur jaune pâle. Il en rappelle assez les propriétés et marque ainsi une transition entre l'ammoniaque et l'ammoniaque substituée la plus simple, : la méthylamine.

En résumé, j'ai proposé un nouveau procédé de séparation des méthylamines, ne rappelant en rien les procédés antérieurs; ce nouveau moyen permet de faire rapidement et économiquement la séparation des amines méthyliques; il n'exige, en effet, que la mise en œuvre de potasse, d'aldéhyde formique, d'acide chlorhydrique et d'alcool, et les manipulations sont peu nombreuses.

Par ce moyen, j'ai séparé les amines et décrit les picrates (points de fusion, solubilité), les chlorhydrates (points de fusion) et les dérivés iodés de la triméthylamine, caractéristiques de cette base, dérivés qui ont des points de fusion bas et commodes à prendre.

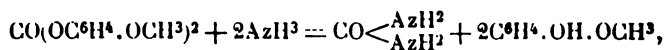
J'ai montré que le réactif de Nessler agissait seulement sur la

monométhylamine, réaction pouvant être très utile pour s'assurer de l'absence de cette base dans une triméthylamine ou une triméthylamine donnée comme pure.

Enfin, il est remarquable de voir combien les picrate et chlorhydrate de diméthylamine ont des points de fusion inférieurs à ceux des amines mono et triméthylées. La non-déliquescence des picrates et leurs points de fusion nets pourront servir à distinguer entre elles les trois amines, les points les plus élevés appartenant à deux amines que leurs réactions sur le réactif de Nessler ou l'iode ioduré permettent de distinguer rapidement. Le dernier réactif ne donne rien avec les sels de monométhylamine, est peu sensible avec les sels de diméthylamine et très sensible avec ceux de triméthylamine, tandis que le premier ne réagit, au contraire, que sur les sels de monométhylamine.

N° 98. — Sur un nouveau mode de préparation synthétique de l'urée et des urées composées symétriques ; par M. P. CAZENEUVE.

Le carbonate de gaïacol, produit très répandu dans le commerce depuis son emploi en thérapeutique, donne rapidement à froid, au contact de l'alcool à 93° saturé de gaz ammoniac de l'urée ordinaire avec régénération de gaïacol, ce qui confirme la fonction éther du composé $\text{CO}(\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OCH}^3)^2$. Cette réaction est analogue à celle de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle indiquée par Natanson pour la synthèse de l'urée. On obtient ainsi :



mais il faut chauffer à 180° avec le carbonate d'éthyle.

Ce nouveau mode de préparation synthétique est intéressant parce que la réaction se produit à froid et qu'elle constitue une expérience de cours saisissante.

On met dans un ballon 25 grammes de carbonate de gaïacol au sein de 150 centimètres cubes d'alcool à 93° saturé de gaz ammoniac. Les cristaux entrent peu à peu en dissolution par l'agitation en même temps que le liquide prend une teinte jaune. A mesure que le gaïacol libre devient plus abondant, la teinte jaune puis verdâtre s'accroît sous l'action de l'ammoniaque en présence de

l'air. Au bout d'un temps qui varie de quelques heures suivant la température ambiante, la réaction est terminée. En chauffant vers 50° l'action de l'alcool ammoniacal est très rapide.

Soumis à l'évaporation spontanée dans un vase plat, le liquide abandonne de longues aiguilles d'urée souillée de gaïacol ammoniacal jaune-rougeâtre. Ces aiguilles recueillies et séchées sur une aire en plâtre sont mises à cristalliser à nouveau dans l'alcool à 98° qui les abandonne très pures. La cristallisation de premier jet toujours magnifique peut d'ailleurs être montrée aux élèves dans un cours.

Les rendements sont théoriques.

Le carbonate de gaïacol m'a permis de préparer très facilement la diphénylurée en le chauffant avec l'aniline, puis des urées aromatiques symétriques non décrites, dérivées de l'orthotoluidine et de la paratoluidine, dont je poursuis l'étude en collaboration avec M. Moreau, agrégé de chimie.

J'envisage le carbonate de gaïacol comme une source féconde et intéressante de production d'urées nouvelles symétriques. Les urées symétriques de la série grasse doivent se préparer aussi facilement que l'urée ordinaire avec l'alcool tenant en solution les amines de cette série.

N° 99. — Action du chlorure de propionyle α -bromé sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium ; par M. A. COLLET.

Le chlorure d'acétyle monochloré, réagissant sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, a donné à MM. Friedel et Crafts l'acétylbenzène monochloré $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$; on ne parvient pas à remplacer le chlore substitué dans le méthyle par le groupe phényle.

Les chlorures d'acétyle dichloré et trichloré ont donné à M. H. Gautier le di- et le trichloracétylbenzène (*C. R.*, t. 103, p. 812). Cependant, en augmentant la proportion de chlorure d'aluminium et la durée de la réaction, il est possible d'obtenir la substitution ; avec ces deux derniers chlorures d'acide, on obtient la même substance, la triphényléthanone $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ (Delacre, *Bull.*, 3^e série, t. 13, p. 857 ; Collet, *Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 22).

L'action des chlorures d'acides halogénés homologues de l'acide acétique ne paraît pas avoir été étudiée. Je ferai connaître dès

aujourd'hui les résultats relatifs au chlorure d' α -bromopropionyle $\text{CH}^3\text{CHBrCOCl}$.

On ajoute peu à peu 1 partie et demie environ de chlorure d'aluminium pulvérisé à un mélange de 1 partie de chlorure d' α -bromopropionyle et de 8 à 10 parties de benzène bien sec. Le dégagement d'hydracide commence à la température ordinaire; on achève la réaction au bain-marie. Le liquide brun est décomposé par l'eau; la couche benzénique est décantée, séchée sur le chlorure de calcium et soumise à la distillation afin de séparer l'excès de benzène. Le résidu est distillé dans le vide; on recueille à part la portion 130-145°, le ballon ne renferme plus alors qu'un peu de goudron épais.

La portion recueillie donne après deux rectifications une huile incolore passant à 135-137° sous 20 millimètres.

Ce liquide possède la composition d'un propionylbenzène monobromé. D'après son mode de production, ce serait :



Avec 50 grammes de chlorure de propionyle α -bromé, on obtient une quarantaine de grammes de ce produit.

C'est une huile incolore, très réfringente; sa saveur est brûlante, sa vapeur irrite très vivement les yeux et provoque le larmoiement. Sa densité est de 1,42 à -15° .

Oxydée au moyen du permanganate de potasse en solution alcaline, elle fournit de l'acide benzoïque en cristaux fusibles à 121°.

Action de l'aniline. — Un mélange à molécules égales de cétone bromée et d'aniline pure, abandonné à lui-même, se prend bientôt en une masse cristalline jaunâtre; on la délaye dans l'eau chaude acidulée par l'acide chlorhydrique qui dissout le bromhydrate d'aniline et l'aniline en excès. On fait recristalliser deux ou trois fois dans l'alcool à 93° chaud.

L'anilide se présente en jolies aiguilles jaunes, fusibles à 98°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud.

Combustion.

	I.	II.
Matière	0,2695 ^{gr}	0,282 ^{gr}
CO ²	0,788	0,824
H ² O	0,172	0,173

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière	0 ^{gr} ,411	0 ^{gr} ,531
Volume d'azote	21 ^{cc} ,6	28 ^{cc}
Hauteur barométrique	754 ^{mm}	752 ^{mm}
Température	+13°	+13°

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	CH ³ CH(AzH.C ² H ⁵).CO.C ² H ⁵ .
C.....	79.74	79.68	80.00
H.....	7.09	6.81	6.66
Az.....	6.16	6.15	6.22

MM. Pampel et Schmidt ont déjà obtenu un propionylbenzène monobromé par bromuration directe du propionylbenzène en solution sulfocarbonique. Son anilide fond à 38°. Ce dérivé bromé serait, par conséquent, isomérique de celui préparé à l'aide du chlorure propionique α -bromé (*Berichte*, t. 19, p. 2897).

Le chlorure d' α -bromopropionyle employé dans les expériences précédentes a été obtenu par action du trichlorure de phosphore (2 mol.) sur l'acide α -bromopropionique (3 mol.). C'est un liquide incolore, bouillant à 131-133°, sa densité est de 1,697 à +11°. Le dosage du chlore et du brome dans ce produit a donné :

Matière.....	0 ^{gr} ,2395
Poids de AgCl et AgBr.....	0,4665
Perte par calcination dans un courant de chlore..	0,062

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	46.4	46.6
Cl.....	21.0	20.7

La réaction de ce chlorure sur le benzène a été variée de diverses manières sans qu'il ait été possible d'obtenir de produit dans lequel l'halogène fût remplacé par le groupe phényle.

Dans une prochaine note, je ferai connaître les résultats obtenus avec les chlorures de butyryle et d'isobutyryle α -bromés.

N° 100. — Condensation d'hydrols et d'amines aromatiques en présence d'acide sulfurique concentré; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Si l'on condense le p.-nitroamidobenzhydrol avec la benzylaniline, la dibenzylaniline et l'éthylbenzylaniline, en présence d'acide

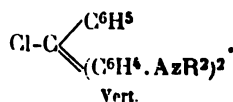
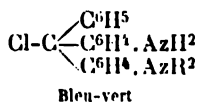
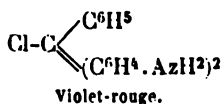
sulfurique concentré, les colorants correspondants sont des *violet-rouges*, très différents des fuchsines plus ou moins bleuâtres, que donne la condensation en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool et que j'ai indiquées dans la note précédente.

Le p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol, au lieu de violets, fournit des *bleus-verts*.

Enfin, la condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec la benzylaniline, la dibenzylaniline et l'éthylbenzylaniline, en présence d'acide sulfurique concentré, procure des leucobases dont l'oxydation par le peroxyde de plomb et l'acide acétique, conduit à des *verts purs*, tandis que les colorants obtenus avec l'acide chlorhydrique et l'alcool, sont des violets à ton bleuâtre (1).

Ces condensations ont été faites en employant pour 1 partie d'hydrol 15 parties d'acide sulfurique à 65° B. et en chauffant à 75° pendant quarante-huit heures; avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol, on peut réduire ce temps de moitié.

Je vais montrer que ces trois séries de matières colorantes se rattachent aux trois types suivants :



(R étant un radical alcoolique CH^3 , C^2H^5 , etc.).

Comme on ne connaissait pas de représentant du second type, j'ai dû en préparer un. A cet effet, le p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol a été dissous dans un mélange à poids égaux de benzène et d'acide sulfurique concentré. On a laissé en contact, à la température ordinaire, pendant quarante-huit heures, en agitant le mélange de temps à autre. Le p.-nitrodiéthylamidotriphénylméthane formé a été séparé de l'excès de benzène et transformé en une matière colorante bleu-vert, d'après la méthode que j'ai indiquée pour la synthèse de la parafuchsine.

M. Nœlting, le premier, a établi l'influence que peut avoir le milieu où se passent les condensations du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec certaines amines aromatiques sur les résultats de la condensation. Pour la paratoluidine, la liaison se fait en méta ou en ortho par rapport à l'amidogène, suivant que la condensation a lieu en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique concentré.

(1) FRIEDLAENDER, *Theerfarbenfabrikation*, t. 4, p. 77.

La matière colorante, dans ce dernier cas est un vert bleuâtre qui, par benzylation se change en un bleu verdâtre. Si l'on fait réagir l'hydrol directement sur la dibenzylparatoluidine en milieu sulfurique, le produit obtenu est absolument différent du précédent : c'est un vert pur.

M. Nœlting attribue ce résultat à ce que la liaison a lieu, non par le noyau benzénique, mais par le benzyle, et s'est convaincu de la possibilité du phénomène, en condensant la benzylamine $C^6H^5.CH^2.AzH^2$ avec l'hydrol, en présence d'acide sulfurique concentré. La base obtenue fournit aussi un vert par oxydation (1).

J'ai constaté que le p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol se condense avec la benzylamine en présence d'acide sulfurique (24 heures à 75°) et que la couleur correspondante, obtenue par réduction ménagée en hydroxylamine et transposition de celle-ci par un acide, est un bleu-vert, se rapportant donc bien au second des trois types que j'ai indiqués plus haut.

Mais j'ai vainement essayé de condenser la benzylamine, en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool, avec les trois hydrols mentionnés au commencement de cette note.

La benzylamine se comporte donc comme les hydrocarbures aromatiques qui se condensent facilement avec les hydrols en présence d'acide sulfurique concentré, mais non en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool. On peut la considérer comme un toluène substitué dans la chaîne grasse, et le résultat de la condensation avec l'hydrol tétraalcoylé est forcément un vert.

En présence d'acide sulfurique concentré, la benzylaniline, la dibenzylaniline et l'éthylbenzylaniline se comporteraient comme la dibenzylparatoluidine et la benzylamine. Les matières colorantes correspondantes devraient être considérées comme des dérivés du diamidotriphénylméthane de nuances violet-rouge, bleu-vert ou vert, selon que les amidogènes restent intacts, que l'un d'eux ou que tous les deux sont substitués.

On peut enfin se demander comment se fait la condensation sur le noyau benzylque. Il est probable que la liaison a lieu en para vis-à-vis du groupe CH^2 , mais il se pourrait aussi qu'elle se fasse partiellement en méta ou en ortho, d'après les résultats que m'a donnés la condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol et de la diéthylaniline.

On a chauffé 1 partie hydrol, 1 partie diéthylaniline, 15 parties

(1) NOELTING, *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 6, p. 627, 628, 635.

acide sulfurique concentré, vingt-quatre heures entre 95 et 100°. Versé dans l'eau, le produit de la réaction a été saturé au carbonate de soude et traité par un courant de vapeur d'eau jusqu'à élimination de l'excès de diéthylaniline.

La leucobase a été oxydée au moyen du bioxyde de plomb et de l'acide acétique. La solution teint la laine et la soie en bleu. Il est facile de montrer que ce bleu est un mélange de deux matières colorantes, l'une violette, l'autre verte, qu'on arrive à séparer presque complètement au moyen du sel marin, qui précipite le violet et laisse le vert en solution.

Le violet provient de la condensation normale en para vis-à-vis du groupe aminé (1). Le vert correspond forcément à une condensation en méta ou en ortho, mais plutôt en ortho, vis-à-vis du même groupe.

Il semble donc, qu'en présence d'acide sulfurique concentré, la condensation de l'hydrol et d'une amine, où la position para est libre, tend à suivre la règle ordinaire et à se faire en para ; mais néanmoins, la faculté d'orientation du point d'attache, propre au milieu sulfurique, n'est pas abolie et se manifeste en même temps.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

**N° 101. — Sur les parafuchsines benzylées ;
par M. Maurice PRUD'HOMME.**

J'ai préparé un certain nombre de parafuchsines benzylées dans un ou deux noyaux phénylques, au moyen des paranitrodiamidotriphénylméthanes correspondants (2). Ceux-ci ont été obtenus par condensation du p.-nitroamidobenzhydrol, du p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol et de la p.-nitrobenzaldéhyde avec la monobenzylaniline, la dibenzylaniline et l'éthylbenzylaniline.

La condensation des hydrols avec ces trois bases s'est effectuée au bain-marie, en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool.

La réduction des p.-nitrodiamidotriphénylméthanes en hydroxylamines a été faite par la poudre de zinc, en milieu alcoolique à 60 0/0 d'alcool, à la température du bain-marie. Après un contact d'environ dix minutes, la solution alcoolique est filtrée bouillante,

(1) FRIEDLAENDER, *Theerfarbenfabrikation*, t. 1, p. 77. — La condensation est faite en présence d'acide sulfurique étendu.

(2) Voir *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 142.

additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition, ce qui détermine l'apparition de la matière colorante.

Dérivés de la monobenzylaniline.

I. *Parafuchsine monobenzylée*. — On chauffe vingt heures au bain-marie, avec réfrigérant ascendant : 1 gramme p.-nitro-amidobenzhydrol, 0^{sr},75 monobenzylaniline, 1 gramme acide chlorhydrique, 10 grammes alcool. La couleur obtenue a la nuance d'une *fuchsine*.

II. *Parafuchsine dibenzylée (deux noyaux)*. — Condensation de 1 molécule de p.-nitrobenzaldéhyde et de 2 molécules de monobenzylaniline, au moyen de ZnCl_2 , en présence d'un peu d'alcool. La couleur est une *fuchsine bleuâtre*.

III. *Parafuchsine diéthylée-monobenzylée*. — On chauffe vingt heures au bain-marie avec réfrigérant ascendant : 1 gramme p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol, 0^{sr},61 monobenzylaniline, 1 gramme acide chlorhydrique, 10 grammes alcool. La couleur est un *violet rouge*.

Dérivés de la dibenzylaniline.

IV. *Parafuchsine dibenzylée (un noyau)*. — Condensation du p.-nitroamidobenzhydrol et de la dibenzylaniline, en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool. *Fuchsine bleuâtre*.

V. *Parafuchsine tétrabenzylée (deux noyaux)*. — Condensation de 1 molécule de p.-nitrobenzaldéhyde et de 2 molécules de dibenzylaniline, au moyen de ZnCl_2 . *Violet rougeâtre*.

VI. *Parafuchsine diéthylée-dibenzylée*. — Condensation du p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol et de la dibenzylaniline, en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool. *Violet plus bleu* que le précédent.

Dérivés de l'éthylbenzylaniline.

VII. *Parafuchsine éthylbenzylée*. — Condensation du p.-nitroamidobenzhydrol et de l'éthylbenzylaniline, en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool. *Fuchsine très bleuâtre*.

VIII. *Parafuchsine di-éthylbenzylée*. — Condensation de 1 molécule de p. nitrobenzaldéhyde et de 2 molécules d'éthylbenzylaniline au moyen de ZnCl_2 . *Violet*.

IX. *Parafuchsine diéthylée-éthylbenzylée*. — Condensation du

p.-nitrodiéthylamidobenzhydrol et de l'éthylbenzylaniline, en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool. *Violet plus bleu* que le précédent.

Ces neuf fuchsines sont nouvelles.

La comparaison des teintures faites sur soie, en présence d'alcool, montre que dans chacune des trois séries, la nuance devient plus bleuâtre du premier au troisième terme. Les termes correspondants des trois séries deviennent plus bleuâtres de la première à la troisième.

Les numéros II et IV, ainsi que VI et VIII, qui renferment les mêmes radicaux alcooliques, mais répartis autrement, diffèrent entre eux de nuance.

Dès l'abord, on est frappé du peu d'action des noyaux benzyl-iques pour transformer la parafuchsine en violets. L'influence du poids des radicaux substitués, qu'on est habitué à considérer comme prépondérante, semble disparaître : la dibenzylaniline, par exemple, agit moins que l'éthylbenzylaniline. Si l'on compare ces colorants avec une série de parafuchsines méthylées et éthylées, on constate que l'effet d'une benzylation est analogue, mais pourtant inférieur à celui d'une méthylation.

J'ai voulu vérifier si cette règle, applicable aux parafuchsines benzylées dans deux noyaux phényl-iques, se maintient, quand la benzylation porte sur les trois noyaux.

A cet effet, j'ai préparé la parafuchsine tri-éthylbenzylée, en condensant l'éther orthoformique (1 gr.) avec l'éthylbenzylaniline (5 gr.), en présence de ZnCl_2 (2 gr.), au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, vingt-quatre heures. On élimine le chlorure de zinc par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique étendu, puis on rend légèrement alcalin et chasse l'excès d'éthylbenzylaniline par un courant de vapeur d'eau.

La leucobase est dissoute dans l'alcool aiguisé d'acide acétique et oxydée par le chloranile à chaud. La matière colorante est un violet de nuance intermédiaire entre les violets hexaméthylé et hexaéthylé.

Benzyl-er une fuchsine équivaut donc à peu près à la méthyl-er.
— Le groupement $(\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}_3)$ agirait environ comme CH_3 , ce qui revient à dire que le noyau C^6H_5 de $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}_3$ serait sans action au point de vue de la coloration. On sait pourtant l'influence des substitutions du radical phényle dans les amidogènes de la parafuchsine. Elles seules sont capables de transformer la matière colorante rouge en colorant bleu.

La parafuchsine monophénylée, dans deux noyaux, est un bleu violet ; dans les trois noyaux, un bleu pur. Cette différence d'action entre le phényle et le benzyle, doit provenir de ce que, pour les dérivés phénylés, la liaison du phényle se fait directement avec l'azote, tandis que pour les dérivés benzylés, elle se fait par l'intermédiaire de CH^2 .

(Collège de Franco, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 102. — Sur un caractère distinctif de la fuchsine ordinaire et de la fuchsine acide S. Sur la réaction de Schiff ; par M. P. CAZENEUVE.

La fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline et plus généralement tous les sels de cette base possèdent la propriété, décolorés par l'acide sulfureux, de donner, en présence de l'alcool mélangé à de l'aldéhyde ordinaire ou à ses homologues voisins, une coloration violette différente comme teinte de la fuchsine primitive. Les aldéhydes aromatiques donnent également la recoloration.

Une très faible quantité d'aldéhyde provoque la réaction (Schiff).

On peut opérer de la façon suivante :

Quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse d'un sel de rosaniline au 1/1000 sont décolorés par une solution d'acide sulfureux. L'addition d'alcool mélangé de formol ou bien d'aldéhyde éthylique développe aussitôt la coloration violette.

La fuchsine S ou fuchsine acide commerciale qui est en réalité une rosaniline di ou trisulfoconjuguée sodique, traitée dans les mêmes conditions ne donne rien, c'est-à-dire que la solution décolorée par l'acide sulfureux ne vire pas au violet par addition d'alcool chargé d'aldéhyde.

Suivant la proportion d'alcool ajoutée, la solution décolorée reprend une teinte rosée qui est la couleur primitive très atténuée. D'ailleurs, fait à noter, plus l'alcool est riche en aldéhyde, moins cette teinte rosée légère apparaît.

L'addition d'acide chlorhydrique ne modifie pas le résultat négatif obtenu avec la fuchsine mais il accentue la coloration donnée par les sels de rosaniline ordinaire.

Ces deux fuchsines se comportent donc d'une façon très différente avec l'alcool chargé d'aldéhydes. Le fait mérite d'autant mieux d'être signalé, que quelques auteurs avancent que la fuchsine ordinaire et la fuchsine S se comportent d'une façon identique à l'égard des réactifs (1).

(1) LEFÈVRE (Léon), *Traité des matières colorantes*, p. 1065.

Cette appréciation est déjà erronée, puisqu'on sait que la fuchsine S, traitée par un alcali, ne passe pas dans l'alcool amylique comme la rosaniline ordinaire et que de plus elle résiste à l'action oxydante du bioxyde de manganèse en présence de l'eau acidulée, comme je l'ai signalé pour sa recherche au sein des vins (1).

Pour revenir à l'action des aldéhydes, si on veut opérer très méthodiquement et préparer les conditions de cette réaction différentielle dans un cours sur les *matières colorantes*, on peut préparer les solutions suivantes, l'une faite avec un sel ordinaire de rosaniline, l'autre avec la fuchsine S.

Eau	200 ^{cc}
Solution de fuchsine au 1/1000 ^e	30
Bisulfite de sodium à 34° B.....	20
Acide sulfurique à 66° B.....	3

L'addition de 4 centimètres cubes d'alcool à 50° renfermant du formol ou de l'aldéhyde éthylique sert à différencier les deux solutions sous les yeux des élèves.

Dans une note récente sur la réaction de Schiff (2), M. Urbain voit dans cette recoloration par les aldéhydes de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, l'indice de la formation de produits de condensation entre les aldéhydes et la rosaniline, composés que l'acide sulfureux ne décolore pas.

Ce n'est là qu'une hypothèse qui demande à être prouvée par l'isolement et l'analyse de la couleur formée.

Dans tous les cas, si cette hypothèse se confirme, l'inaptitude de la rosaniline sulfoconjuguée à se colorer en présence des aldéhydes donne à penser que la soudure des aldéhydes sur la molécule rosaniline a lieu au point même du noyau où s'est effectuée la sulfoconjugaison.

N° 103. — Méthode pour la recherche des falsifications des essences végétales (III); par Em. GOSSART.

XII. — Falsifications de l'essence de menthe.

Essences de menthe. — Elles se retirent de la menthe poivrée (*mentha piperita*, labiées). On en distingue actuellement trois

(1) CAZENEUVE, *La Coloration des vins par les couleurs de la houille*, 1896, p. 144.

(2) URBAIN, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15-16, p. 455.

espèces, d'après leur pays d'origine et leur valeur commerciale, la menthe anglaise ou de Mitcham, la menthe américaine et la menthe japonaise.

Cette essence est verdâtre ou incolore, d'odeur forte, un peu différente suivant le pays d'origine, de saveur fraîche, puis âcre et brûlante.

L'essence de menthe contient trois principes :

Un éléoptène liquide, qui n'a pas encore été étudié ; une huile grasse, susceptible de rancir, et un stéaroptène cristallisable, ou essence concrète de menthe, ou camphre solide, de $t = 36^\circ$, formé en majeure partie de menthol $C^{10}H^{20}O$. Il se sépare par le froid.

Par rectification avec l'eau, on sépare l'huile grasse et une partie du stéaroptène. On a alors une essence fluide de $d = 0,899$ et de $t = 190^\circ$ (1).

L'essence de menthe américaine se congèle presque à 0° (2).

Les falsifications sont par les huiles fixes, l'alcool, l'essence de térébenthine, et surtout des menthes chères par les menthes bon marché.

Les procédés pour reconnaître les falsifications sont :

Pour les huiles fixes, la tache indélébile sur papier, l'alcool qui les sépare, ainsi que la distillation ;

Pour l'alcool, le procédé à l'acétate de potasse déjà indiqué ;

Pour la térébenthine, l'émission de l'haleine qui produit des stries à la surface du liquide dans le cas d'une forte dose ;

Pour les essences bon marché, le recours à un odorat très aiguisé.

Il y a donc lieu de proposer une méthode pour l'alcool, la térébenthine et les essences à bon marché.

1° Falsification de l'essence de menthe par l'alcool. — Ce dosage de l'alcool est un peu plus délicat que pour les autres essences.

L'alcool ne paraît se dissoudre que lentement dans cette essence et les réactifs ne deviennent sûrs qu'au bout d'un jour et après grande agitation.

Il faut attendre longtemps, après chaque chute, au moins une

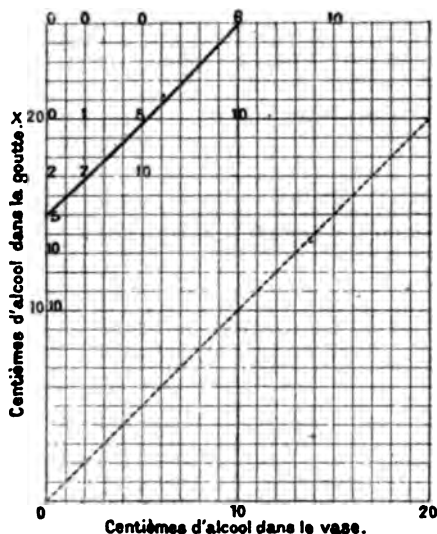
(1) Pour le menthol : DUMAS, *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 50. — WALTER, *ibid.*, 2^e série, t. 72. — OPPENHEIM, *Bull. Soc. chim.*, 1861, 1864.

(2) GUIBOURT, *Histoire naturelle des drogues simples*, nouv. édit. Planchon.

deuxième, probablement parce que, par suite de la lenteur de la diffusion de l'alcool dans l'essence, il y a un vernissage de la

couche superficielle qui favorise à contre-temps le roulement des gouttes réactif.

Voici la courbe d'analyse :



Le gradient pour cette courbe est bien plus faible que pour les autres falsifications par l'alcool. Pour rester dans les limites d'une analyse simple et sans précautions délicates, bornons-nous au dosage du vingtième (quoique le réactif 17 0/0 pourrait donner le cinquantième).

RÈGLE. — Pour doser le ou les vingtièmes d'alcool dans l'essence de Menthe, on fera des gouttes (20 0/0 d'alcool, 80 0/0 d'essence de *Menthe*) qui plongent dans l'essence pure toutes, et présentent le roulement limite sur 20 0/0 d'impureté alcool.

Si on a des roulements parfaits, pour doser le nombre de vingtièmes, on procédera par dilution dans l'essence pure, comme d'habitude.

2^e Falsification de l'essence de menthe par l'essence de *térébenthine*. — Quel que soit le carbure inconnu qui existe dans l'essence de menthe et quelle que soit sa proportion, les mélanges de menthe et de térébenthine ont trop de tendance à rouler les uns sur les autres pour permettre une certaine précision de dosage.

J'ai sensibilisé cette analyse par l'addition d'un demi-volume d'essence de *pétrole*, de densité 0,71, ce qui donne une courbe convenable pour les dosages.

Dans cet emploi de l'essence de pétrole, il faut toujours laisser un intervalle d'une demi-minute entre chaque goutte, et il vaudrait peut-être mieux, pour plus de régularité, se limiter à 6 ou 8 gouttes, car les dernières roulent mal, probablement par plus grande évaporation dans le vase que dans la pipette. On n'en a pas moins un dosage sûr à 2 0/0.

RÈGLE. — Pour doser en cinquantièmes l'essence de térébenthine

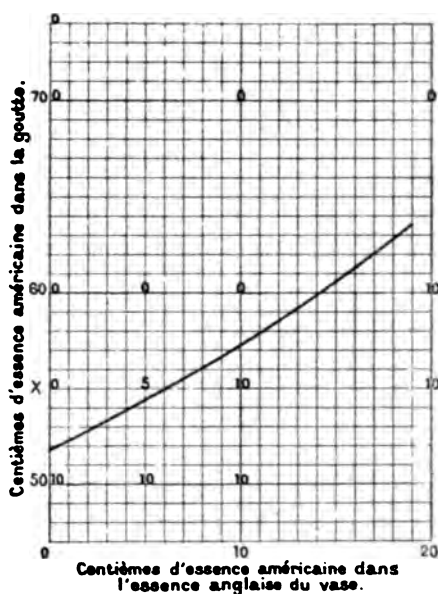
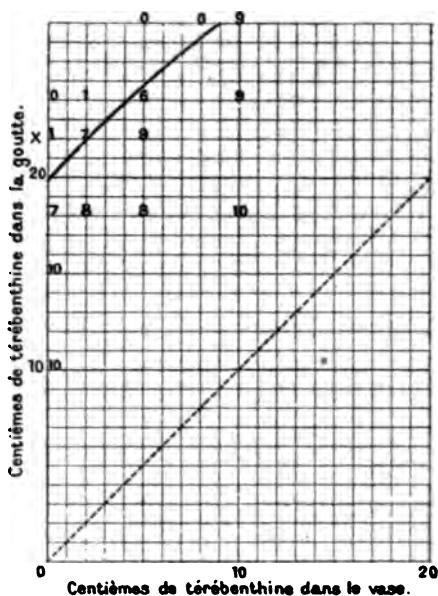
dans l'essence de menthe, faire le réactif-gouttes avec 22 0 0 de *térébenthine*, 78 0 0 d'*essence de menthe*, et ajouter un demi-volume d'essence de pétrole à ce mélange. Ajouter un demi-volume d'essence de pétrole également à l'essence suspecte, d'où plongeons dans essence pure, roulement limite sur 2 0 0 de térébenthine.

3° *Falsification de la menthe Mitcham par la menthe américaine.* — Toutes les menthes roulent l'une sur l'autre, mais doivent présenter pourtant des différences de composition appréciables, car j'ai constaté que :

1° La menthe anglaise ne se trouble pas par un demi-volume d'essence de pétrole, tandis que les menthes américaine et japonaise se troublent fortement ;

2° La menthe anglaise reste limpide par l'addition d'un égal volume de benzine cristallisable, tandis que les menthes américaine et japonaise se troublent encore.

Pour le dosage de la menthe américaine dans la menthe Mitcham, c'est l'addition comme véhicule auxiliaire d'un égal volume de benzine qui m'a donné jusqu'ici les meilleurs résultats, quoique la courbe d'analyse laisse encore bien à désirer par la faiblesse de son coefficient angulaire et de son gradient.



Elle permet pourtant très bien et sans précaution le dosage d'un dixième et même d'un vingtième de l'impureté, si semblable que soit celle-ci au liquide principal.

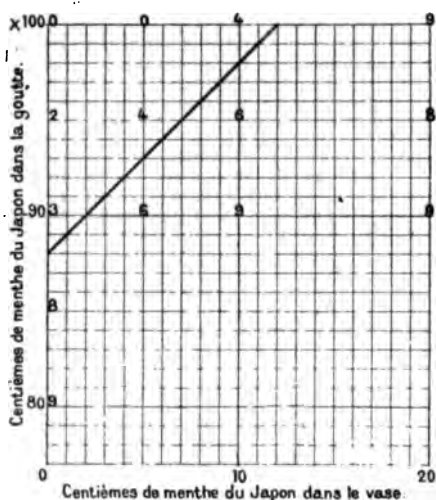
Voici cette courbe :

RÈGLE. — Le réactif (55 0/0 de *menthe américaine* + 45 0/0 de *menthe Mitcham*), additionné d'un volume égal de benzine fournit des gouttes qui plongent dans l'essence anglaise pure, et roulent à limite sur 5 0/0 d'américaino, l'essence suspecte étant, bien entendu, additionnée également de son volume de benzine.

Le dosage se poursuit comme d'habitude.

4° Falsification de la menthe Mitcham par la menthe japonaise.

— J'expose cette analyse, bien moins pour donner un procédé réellement pratique que pour présenter un contraste théorique entre



l'étroitesse des bandes de roulement des mélanges de liquides très différents chimiquement (essence de moutarde et alcool) et la largeur des bandes de roulement des mélanges de liquides presque identiques chimiquement (cas actuel).

Pour les mélanges (essence de moutarde et alcool), la zone de roulement se confond presque avec la bissectrice. Il n'y a guère roulement qu'à identité de composition

quantitative. Ici, au contraire, la bande des roulements embrasse presque tout le champ des compositions quantitatives possibles. Il ne reste qu'un petit coin pour les plongeurs, et de plus le gradient est très faible. La destruction de l'homéotropie n'est pas douteuse, mais on ne peut guère répondre, à moins de très grandes précautions et d'essais multiples (que je développerai en terminant ce mémoire), d'une précision de plus de 20 0/0. Voici les résultats des expériences qui présentent pourtant une certaine netteté.

J'ai dû prendre, comme dans tous les cas les plus difficiles, pour véhicule auxiliaire l'essence de pétrole, en l'ajoutant à demi-volume.

RÈGLE. — Prendre pour gouttes réactif l'essence du Japon elle-même, additionnée d'un demi-volume d'essence de pétrole. Additionner aussi l'essence Mitcham suspecte d'un demi-volume d'essence de pétrole :

1° S'il y a plongeurs, essence pure ; 2° si roulement limite, 10 0/0 de menthe du Japon ; 3° si roulement complet, il y a 20 0/0 ou plus d'impureté essence du Japon.

XIII. — *Falsifications de l'essence de moutarde.*

Essence de moutarde. — Elle s'extrait de la graine de moutarde noire, par digestion pendant vingt-quatre heures avec 6 parties d'eau et distillation. On la purifie par rectification sur chlorure de calcium.

On obtient ainsi un liquide incolore, d'une odeur qui excite les larmes, et d'une saveur excessivement caustique.

C'est une espèce chimique parfaitement définie, le sulfocyanure ou sulfocyanate d'allyle C^3H^5CAzS (1).

Elle a à 20° une densité $d = 1,015$, un point d'ébullition $T = 143^\circ$, parfaitement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

On la falsifie couramment avec l'huile de ricin, le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool et l'essence de pétrole.

L'huile fixe se reconnaît facilement par la tache indélébile sur le papier.

L'essence de pétrole et la benzine peuvent aussi se reconnaître par l'acide sulfurique, que le premier liquide surnage, et avec lequel le second laisse une coloration brune ou rouge, mais sans dosage.

Le sulfure de carbone se retrouve, s'il est en quantité notable, par distillation dans un récipient refroidi contenant un peu d'eau.

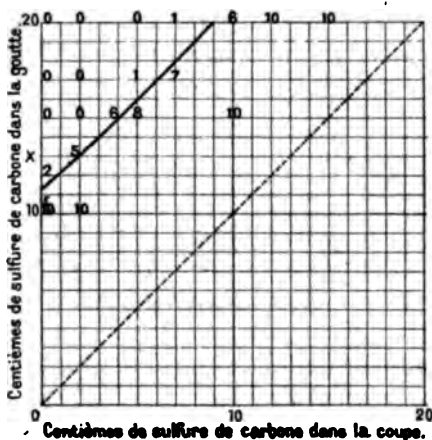
Les quatre dernières falsifications peuvent être appréciées bien plus facilement et mesurées par l'homéotropie.

1° *Falsification par le sulfure de carbone.* — De ces quatre agents de falsification, c'est le sulfure de carbone qui se rapproche chimiquement le plus de l'essence de moutarde, en sa qualité de produit sulfuré. C'est pour lui que la bande de roulement est le plus large. La voici :

On a ici une courbe d'analyse de coefficient angulaire 1 et de gradient rapide, c'est-à-dire d'excellentes conditions de dosage précis.

(1) DUMAS, PELOUZE, *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 53. — WILL, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 52.

Le réactif à 13 0/0 de sulfure de carbone qui plonge dans l'es-



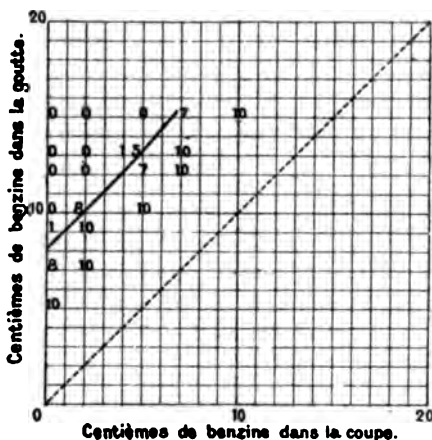
sence pure et donne le roulement limite sur 20/0 de sulfure de carbone dosera très bien les cinquantièmes d'impureté.

RÈGLE. — Pour doser, par cinquantièmes, le sulfure de carbone dans l'essence de moutarde, faire des gouttes réactif avec 13 0/0 de sulfure de carbone et 87 0/0 d'essence de moutarde, elles plongeront dans l'essence pure, rouleront à limite dans l'essence à 20 0/0 d'impureté, rouleront

à toutes gouttes sur des proportions plus grandes.

Par dilution de l'essence suspecte dans l'essence pure, on dosera le nombre de cinquantièmes comme d'habitude.

2° Falsification de l'essence de moutarde par la benzine. — La bande de roulement se présente ici, en quelque sorte, dans des conditions parfaites, c'est-à-dire avec une largeur suffisante pour



permettre une reconnaissance facile de la falsification, et en second lieu avec un coefficient angulaire de la ligne frontière et un gradient assez considérables pour fournir une grande précision dans le dosage. C'est ce que montrera la courbe d'analyse :

On lit immédiatement sur la courbe la règle suivante :

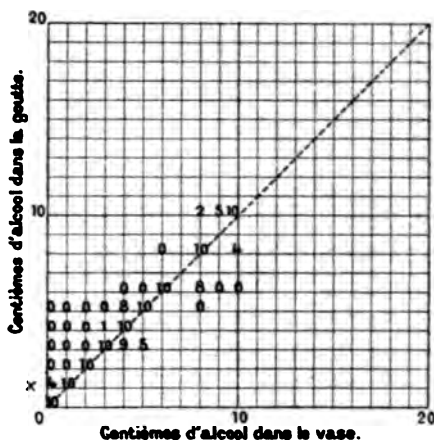
RÈGLE. — Pour doser, par cinquantièmes la benzine dans l'essence de moutarde, faire un réactif avec 10 0/0 de benzine, 90 0/0 d'essence de moutarde. Ces gouttes qui plongeront dans l'essence pure, rouleront à limite sur l'essence incrim-

minée, si elle contient 20/0 de benzine et parfaitement si elle contient plus de 20/0.

Par dilution, comme d'habitude, dans l'essence pure, on dosera le nombre de centièmes, en cherchant à transformer le roulement parfait en roulement limite.

3° Falsification de l'essence de moutarde par l'alcool. — Cette falsification, avec la suivante, constitue les deux plus beaux cas qui puissent être traités par l'homéotropie.

Les moindres différences de composition quantitative se manifestent par des plongeurs, tandis que deux mélanges identiques quelconques, c'est-à-dire ne différant pas de 10/0, roulent l'un sur l'autre, comme le montrera la courbe ci-dessous.



La courbe d'analyse est tellement rapprochée ici de la bissectrice, et son gradient si élevé, qu'il est difficile de la tracer. On peut presque dire qu'il n'y a roulement pour les mélanges d'essence de moutarde et d'alcool, qu'à identité de composition.

On peut donc formuler la règle d'analyse suivante :

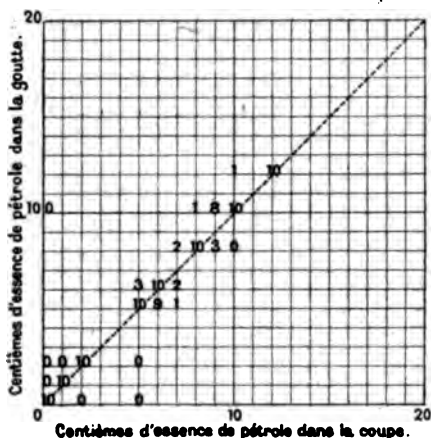
RÈGLE. — L'essence de moutarde à 10/0 d'alcool ne roule qu'à demi sur l'essence de moutarde pure et pleinement sur 10/0 d'alcool. Donc pour doser l'alcool dans l'essence de moutarde, diluer indéfiniment l'essence suspecte (dans laquelle on a soupçonné qualitativement l'alcool par des plongeurs du réactif à 10/0 d'alcool) jusqu'à ce qu'on obtienne le roulement limite.

Le nombre des centièmes d'alcool trouvé devra être vérifié par le roulement parfait d'une essence de même composition en alcool.

4° Falsification de l'essence de moutarde par l'essence de pétrole. — Plus encore que dans le mélange précédent, il n'y a roulement qu'à identité de composition, et j'ajouterai que ce roulement est très net et facile. C'est ce que montre, non la courbe difficile à tracer par excès de sensibilité, mais les nombres fournis par l'expérience.

Les conclusions sont les mêmes que ci-contre.

Si, en faisant rouler une essence suspecte sur de l'essence pure



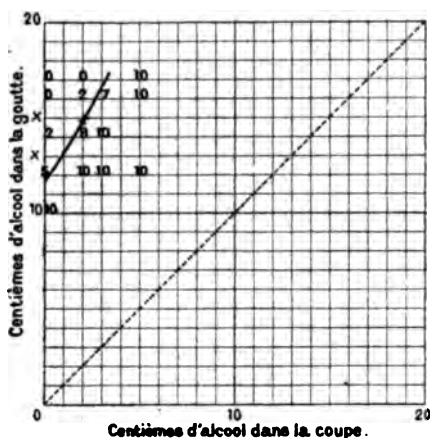
on a obtenu des plongéons, ce qui indique une falsification, et si, par un des moyens signalés on soupçonne qu'on a affaire à la falsification essence de pétrole, on a un moyen bien simple de doser le nombre de centièmes d'essence de pétrole incorporé.

RÈGLE. — Diluer l'essence suspecte, 1 centimètre cube, par exemple, par p centimètre cube d'essence pure,

jusqu'à obtenir sur cette dilution le roulement parfait du réactif (99 0/0 essence de moutarde, 1 0/0 pétrole). A ce moment-là, la dilution contiendra 1 0/0 aussi d'essence de pétrole et par conséquence, l'essence incriminée en contenait p .

XIV. — Falsifications de l'essence de néroli.

Essence de néroli ou fleurs d'orangers. — Elle s'obtient en dis-



tillant la fleur d'oranger avec l'eau. C'est un liquide fluide, jaune, mais rougissant à la lumière et d'odeur très aromatique.

Elle a été très peu étudiée ; d'après Gladstone, elle serait composée :

1° D'un hydrocarbure liquide, de point d'ébullition à 173°;

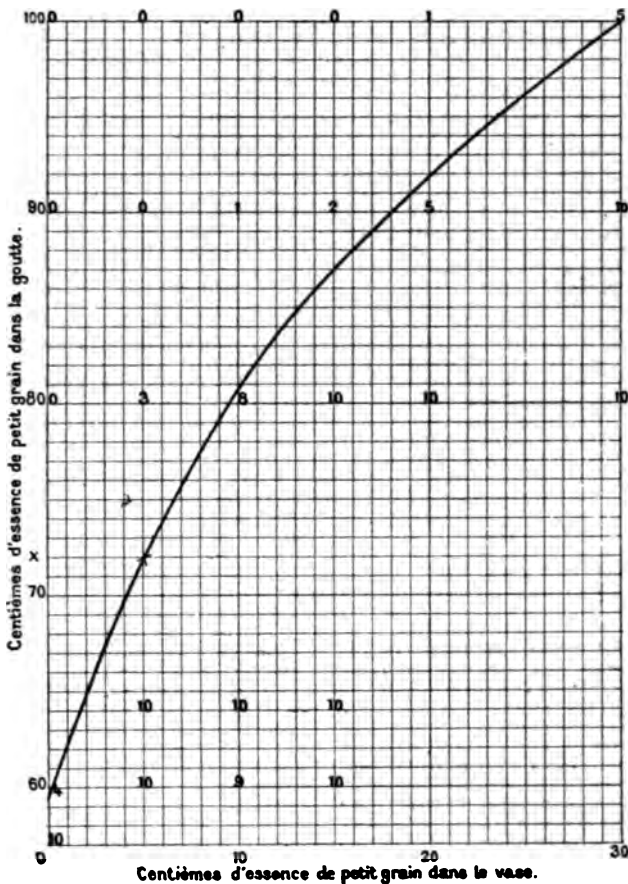
2° D'une essence oxygénée liquide, non analysée ;

3° D'un hydrocarbure solide, fondant à 50°, peu soluble dans l'alcool, mais très soluble dans l'éther.

On la falsifie couramment avec l'alcool et avec l'essence de petitgrain ou orangette, qui provient des fruits non mûrs et feuilles de l'oranger.

Pour la falsification par l'alcool, on a bien l'essai par l'acétate de potasse, déjà décrit, mais qui n'a rien de quantitatif et est peu sensible.

Pour le petitgrain, on n'a d'indice que dans la saveur différente



communiquée par chacune des deux essences à un morceau de sucre.

Vu les différences énormes de prix, il peut donc y avoir grand intérêt à fournir un procédé exact et simple d'analyse, comme celui qu'offre l'homéotropie.

1° Falsification de l'essence de néroli par l'alcool. — Le dosage à 2 0/0, et même à 1 0/0, est très net, comme le montre la courbe d'analyse ci-dessus :

La courbe se présente dans de très bonnes conditions de coefficient angulaire et de gradient pour le dosage. On en déduit la règle suivante :

RÈGLE. — Pour doser, par cinquantième l'alcool dans l'essence de néroli, faire le réactif pour gouttes avec 15 0 0 d'alcool et 85 0 0 de néroli. Ces gouttes, qui plongent dans l'essence pure, auront le roulement limite sur l'essence à 2 0 0 et roulement parfait sur de plus grandes doses d'alcool.

Le dosage par cinquantième se fera, comme d'habitude, par dilution dans l'essence pure.

Remarques. — 1° On pourrait même doser par centièmes avec le réactif 13 0 0 ; 2° la règle précédente s'applique aussi au dosage de l'alcool dans l'essence de Petitgrain.

2° Falsification de l'essence de néroli par l'essence de petitgrain. — Nous sommes ici, à cause de la similitude des deux liquides, en face d'un de ces cas d'analyse qui défilent les réactions chimiques ordinaires, et même dépasse les appréciations organoleptiques des spécialistes.

Les deux essences, du reste, roulent l'une sur l'autre parfaitement, et après de très nombreux essais de véhicules auxiliaires pour détruire cette homéotropie, j'ai été très heureux d'en trouver un qui donne d'assez bons résultats ; c'est l'essence de pétrole ($d=0,71$) employée à demi-volume et qui m'a fourni la courbe ci-dessus :

RÈGLE. — Les gouttes (72 0 0 petitgrain + 28 0 0 néroli) additionnées d'un demi-volume d'essence de pétrole, doseront le vingtième d'impureté.

XV. — Falsification de l'essence de patchouly.

Essence de patchouly. — L'essence de patchouly provient d'une herbe (à tige carrée, feuilles opposées, fortement odorantes) analogue à la sauge (genre *Pogostemon*, de la famille des Labiées qui croît en Chine et dans l'Inde).

Son odeur, à volume égal, couvre toutes les autres odeurs. On obtient, par distillation, 1 kilogramme d'essence par 50 kilogrammes d'herbes.

Elle nous est venue en Europe, imprégnant les cachemires de l'Inde, ce qui fut leur dernier caractère distinctif, difficile à imiter.

Elle a à peu près les mêmes propriétés physiques que les essences de santal et de cèdre.

Sa composition chimique n'a guère été étudiée encore, du moins à ma connaissance, quoiqu'on prétende qu'elle doit se rapprocher de celle de l'essence de menthe (1).

La falsification la plus ordinaire, et jusqu'ici impossible à reconnaître, est par l'essence de cèdre.

Prix comparés.

Essence de patchouly.....	280 fr. le kilogr.
Essence de cèdre.....	25 —

Falsification de l'essence de patchouly par l'essence de cèdre.

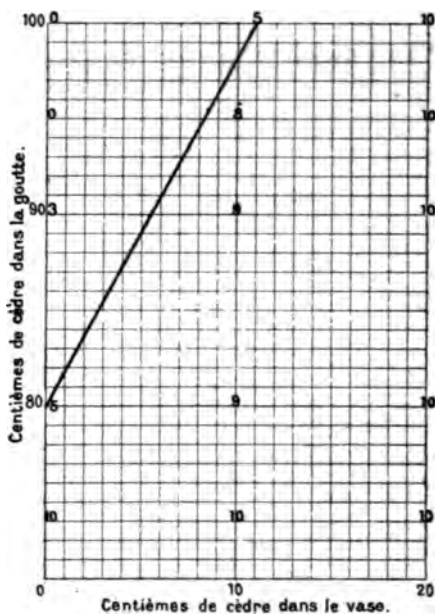
— Par suite de leur très grande ressemblance physique et chimique, ces deux essences roulent parfaitement l'une sur l'autre, et de tous les véhicules auxiliaires que j'ai essayés pour détruire leur homéotropie, alcool, benzine, sulfure de carbone, qui dissout mal le patchouly, éther, éther de pétrole, etc., c'est l'essence de pétrole de $d=0,71$ qui, employée à volume égal, m'a donné les meilleurs résultats.

Ils ne sont cependant pas parfaits, car on ne peut guère reconnaître que 10 0/0 de cèdre dans le patchouly par ce moyen.

On a une zone de plongeurs très réduite, que voici :

Le gradient, le long de la courbe d'analyse, étant très faible, nous nous bornerons à la règle suivante :

RÈGLE. — Pour doser par dixièmes l'essence de cèdre dans l'essence de patchouly, prendre pour gouttes réactif de l'essence de cèdre elle-



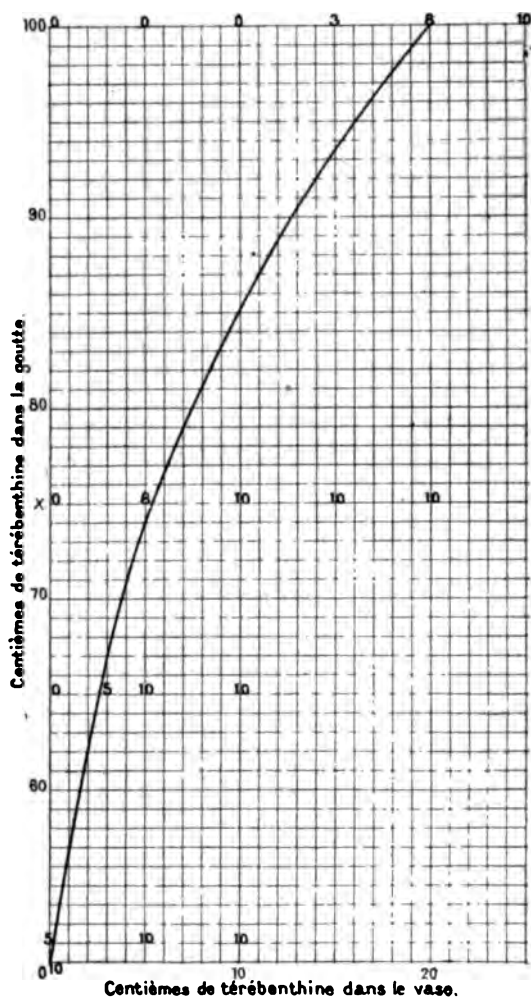
(1) GUIBOUT et PLANCHON, *Histoire naturelle des drogues simples*.

même, additionnée de son volume d'essence de pétrole et la faire rouler sur l'essence de patchouly, additionnée également de son volume d'essence de pétrole.

Si tous plongeons, l'essence est pure; si roulement limite, 10 0/0 d'impureté; si roulement parfait, il y a plus de 10 0/0 de cèdre.

XVI. — *Falsifications de l'essence de romarin.*

Essence de romarin. — Elle provient du *Rosmarinus officinalis* (Labiée).



C'est un liquide d'odeur forte, pénétrante, de saveur aroma

tique et camphrée, qui aurait la propriété d'exciter la mémoire (1).

Elle présente, avec l'essence de térébenthine, la plus grande analogie chimique. Elle serait formée d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, lévogyre, s'hydratant facilement à l'air, sous l'action de la lumière, comme la térébenthine, et d'un dixième environ de stéaroptène, sorte de camphre du Japon, qui a fait croire souvent à la falsification de cette essence par le camphre ordinaire.

L'essence elle-même est dextrogyre (2).

Sa densité, après rectification, est 0,885; elle est soluble dans l'alcool à 83°.

On la falsifie surtout avec l'essence de térébenthine.

On n'a d'autre moyen jusqu'ici de reconnaître cette fraude que par la comparaison de l'odeur et la saveur avec une essence pure.

Falsification de l'essence de romarin par l'essence de térébenthine. — Vu l'analogie chimique très grande des deux essences (isomères), on s'explique qu'elles roulent très bien l'une sur l'autre. Mais on détruit cette homéotropie par leur addition à un égal volume de benzine et peut-être mieux d'alcool.

Je n'ai dressé la courbe d'analyse que dans le cas de la benzine. La voici.

• **RÈGLE.** — Avec dilution des gouttes et de l'essence suspecte dans un égal volume de benzine, on dosera les vingtièmes de térébenthine dans l'essence de romarin par le réactif (75 0 0 de térébenthine et 25 0 0 d'essence de romarin), à la façon habituelle.

XVII. — Falsification de l'essence de santal.

Essence de santal. — Elle provient de la distillation du bois de santal blanc ou santal citrin de Malabar, qu'on trouve aussi dans l'Inde et les Moluques (famille des Santalacées), avec fruit de la grosseur d'une cerise.

C'est une huile volatile, jaune, oléagineuse, plus légère que l'eau, de saveur âcre et amère (3).

Je n'ai trouvé aucun travail spécial de chimie sur sa composition, quoiqu'on prétende que cette composition se rapproche de celle du patchouly et du cèdre.

Je donnerai donc la composition de l'essence de cèdre, avec laquelle on la falsifie couramment.

(1) PIERRE et REVEIL, *Odeurs et parfums*, chez Germer-Baillière.

(2) LALLEMAND, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 57. — KANE, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 32.

(3) GUIBOUT et PLANCHON, *Histoire naturelle des drogues simples*.

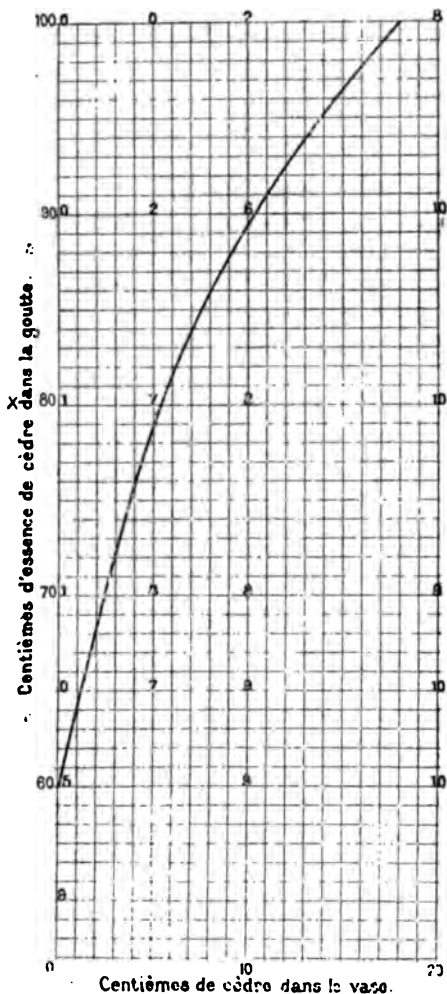
Les essences de cèdre, concrète et liquide, se retirent du bois de cèdre de Virginie (*Juniperus virginiana*).

L'essence concrète est oxygénée, mais l'essence liquide du commerce est en majeure partie formée de cédrene $C^{16}H^{36}$ de $v = 266^{\circ}$,

ou (d'après un second travail sur produit plus purifié $v = 237^{\circ}$) et densité liquide de $d = 0,98$. Sa densité de vapeur, qui a fourni la formule ci-dessus, est de $d = 7,9(1)$.

Falsification de l'essence de santal par l'essence de cèdre. — L'essence de cèdre peut se doser avec plus de précision dans l'essence de santal que dans l'essence de patchouly, mais par le même moyen, c'est-à-dire en détruisant l'homéotropie par l'addition, tant aux gouttes qu'à l'essence suspecte d'un égal volume d'essence de pétrole, de densité 0,715.

Voici, en effet, la courbe.



de santal, qui plonge dans le cas de pureté et roule à limite sur 5 0,0 d'impureté. Dosage habituel par dilutions successives dans essence pure.

XVIII. — Falsification de l'essence de térébenthine.

Une falsification dont les industriels et les producteurs des

(1) WALTER, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 4 et 5.

Landes se plaignent beaucoup, à l'heure actuelle, est celle de l'essence de térébenthine par l'huile de résine.

La densité de l'essence étant 0,860, et celle de l'huile 0,960, les mélanges frauduleux ne peuvent guère dépasser 8 à 10 0/0, sans être reconnus au densimètre.

Le polarimètre ne peut guère révéler avec sûreté plus de 6 0/0.

J'ai constaté que par l'homéotropie on peut doser facilement l'huile à 2 0/0 près et même à 1 0/0 avec un peu de soin.

Voici la courbe relative aux roulements de ces mélanges.

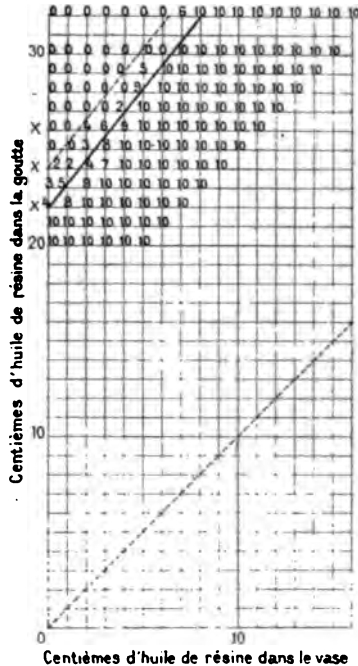
On déduit de cette courbe la règle suivante :

Pour doser à 2 0/0 près l'huile de résine dans l'essence de térébenthine, faites un mélange de 25 parties d'huile de résine et 75 parties d'essence de térébenthine. Ces gouttes plongeront dans l'essence pure, rouleront à limite sur l'essence à 2 0/0 d'impureté et rouleront complètement sur une proportion plus grande.

Remarques. — 1° Pour une précision plus grande on peut faire les trois réactifs-gouttes à 22, 24 et 26 0/0 d'huile de résine. Ils donneront quelques roulements à peine sur l'essence pure, soit 5 à 8. Ils donneront de 15 à 18 roulements sur l'essence à 2 0/0 et 30 roulements sur les 30 gouttes pour l'essence à 4 0/0 d'huile.

2° L'essence commerciale contient naturellement déjà près de 2 0/0 d'huile qu'il faut défalquer dans l'appréciation des fraudes. La courbe en traits pointillés est relative à cette essence ordinaire.

3° Ces résultats ont été obtenus sur des échantillons d'origine absolument certaine, fournis par les producteurs landais qui m'ont demandé cette recherche.



Recherche des falsifications et altérations des essences végétales.

NON DES ESSENCES.	DOSE DE L'ALCOOL.	DOSE DE LIQUIDES à fonction chimique différente.	DOSE de l'essence de térébenthine.	DOSE d'essences analogues par isomérisie ou par origine.
I Essence d'amandes amères.	Alcool : 3 0/0 plonge dans l'essence pure; roule sur 1 0/0.	Nitrobenzine (sensibiliser par volume égal d'alcool). 25 0/0 plonge dans l'essence pure; roule sur 5 0/0.	"	"
II Essence d'anis.	Alcool : 2 0/0 plonge dans l'essence pure; roule sur 1 0/0.	"	"	"
III Essence d'aspic.	"	Essence de pétrole : 5 0/0 plonge dans l'essence pure; roule sur 2 0/0. Acide acétique : 30 0/0 dose 2 0/0.	Essence de térébenthine : 1 ^{re} sensibiliser par volume égal d'alcool. 80 0/0 dose 5 0/0; 2 ^{de} sensibiliser par volume égal de benzine. 50 0/0 dose 5 0/0.	"
IV Essence de bergamote.	Alcool : 5 0/0 plonge dans l'essence pure; roule sur 3 0/0.	"	"	"
V Essence de camomille.	"	"	Térébenthine : 1 ^{re} sensibiliser par volume égal d'alcool. 60 0/0 dose 2 0/0; 2 ^{de} sensibiliser par volume égal de benzine. 16 0/0 dose 2 0/0.	"
VI Essence de cannelle. (Ceylan.)	"	"	"	Essence de cannelle de Chine : On n'a pas trouvé de véhicules détruisant l'héméotrope, mais on peut utiliser les couches de dépôt dans un volume égal d'essence de pétrole.
VII Essence de citron.	"	Benzine : 30 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement limite sur 3 0/0; roulement parfait sur 5 0/0.	Térébenthine (sensibiliser par volume égal de benzine). 25 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement limite sur 3 0/0; roulement parfait sur 5 0/0.	"
VIII Essence de mandarine.	Alcool : 15 0/0 plonge dans l'essence pure; roule sur 1 0/0.	"	Térébenthine (sensibiliser par volume égal de benzine). 25 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement limite sur 3 0/0; roulement parfait sur 5 0/0.	"

				dose 3 0/0.	50 0/0 dose 2 0/0.
X Essence de girofle.	Alcool : 5 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement parfait sur 2 0/0.	"	"	"	"
XI Essence de lavande.	Alcool : 11 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement limité sur 2 0/0; roulement parfait sur 5 0/0.	Huile de pétrole (0,8) : 60 0/0 dose 2 0/0. Essence de pétrole : comme pour l'aspic. Acide acétique : 32 0/0 dose 2 0/0.	Térébenthine (sensibiliser par volume égal d'alcool). 64 0/0 dose 5 0/0.	Aspic (sensibiliser par volume moitié d'essence de pétrole 0,7). 35 0/0 dose 5 0/0.	
XII Essences de menthe.	Alcool : 20 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement limité sur 5 0/0; roulement parfait sur 10 0/0.	"	Térébenthine (sensibiliser par volume égal d'essence de pétrole, 0,7). 24 0/0 dose 5 0/0.	Mitcham par Américaine (sensibiliser par volume égal de benzine) 55 0/0 dose 5 0/0 Mitcham par Japonaise (sensibiliser par un-demi volume d'éther de pétrole 0,65). 100 0/0 dose 15 0/0.	
XIII Essence de montarde.	Alcool : 1 0/0 plonge dans l'essence pure; ne roule qu'à identité.	Benzine : 10 0/0 dose 2 0/0. Essence de pétrole : ne roule qu'à identité. Sulfure de carbone : 15 0/0 dose 5 0/0.	"	"	
XIV Essence de néroli.	Alcool : 15 0/0 plonge dans l'essence pure; roulement limité sur 5 0/0.	"	"	Pelligrain (sensibiliser par un demi volume d'essence de pétrole 0,7). 80 0/0 dose 5 0/0.	
XV Essence de patchouly.	"	"	"	Cèdre (sensibiliser par volume égal d'essence de pétrole 0,7). 100 0/0 dose 10 0/0. 90 0/0 peut être mieux.	
XVI Essence de romarin.	"	"	Térébenthine (sensibiliser par volume égal de benzine). 75 0/0 dose 5 0/0.	"	
XVII Essence de santal.	"	"	"	Cèdre (sensibiliser par volume égal d'essence de pétrole 0,7). 80 0/0 dose 5 0/0.	
XVIII Essence de térébenthine.	"	Essence de pétrole : 3 0/0 dose 1 0/0.	"	Huile de résine : 25 0/0 dose 2 0/0.	

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Recherches réfractométriques ; J. F. EYKMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 185; voir à ce sujet, même recueil, t. 12, p. 157 et 268; t. 13, p. 13). — L'auteur étudie la constance des expressions

$$\frac{n-1}{d} = C \quad \text{et} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = C$$

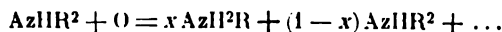
aux diverses températures. Ses expériences ont porté sur un nombre assez considérable de corps à fonctions chimiques différentes et ont été effectuées aux températures voisines de 15° et de 140°. Pour une déviation de 120° environ, la première formule donne des écarts de $\frac{-6 \text{ à } -8}{100}$; ceux que fournit la seconde varient de $\frac{+3 \text{ à } +7}{1000}$. L'auteur propose la formule

$$\frac{n+0,4}{n^2-1} \cdot \frac{1}{d} = C$$

dont les écarts ne sont que de $\pm \frac{1}{1000}$.

E. BLAISE.

Oxydation partielle de quelques amines secondaires et tertiaires ; R. N. de HAAS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 166). — L'auteur s'est attaché à l'étude des produits azotés formés dans l'oxydation de ces amines. Lorsque l'oxydant n'est pas en excès, il ne se dégage pas d'azote, il ne se forme que des traces d'ammoniaque, et les résultats (abstraction faite des aldéhydes et acides formés en même temps) peuvent être exprimés par les équations :



L'auteur a cherché à déterminer les inconnues x , y , z .

Lorsqu'on part d'une amine secondaire, il suffit de connaître le poids total des chlorhydrates d'amines pour déterminer x ; on connaît, en effet, d'autre part, la quantité d'azote qui y est contenue,

puisque l'oxydation s'effectue sans élimination d'azote. Lorsqu'on oxyde une amine tertiaire, il faut, pour déterminer x , y et z , doser séparément l'amine non attaquée, et l'on est alors ramené au premier cas. Ce dosage s'effectue en fixant les amines primaire et secondaire au moyen du chlorure phénylsulfonique en présence de la potasse; l'amine tertiaire passe alors seule à la distillation et se dose au moyen de l'acide sulfurique titré.

L'oxydation a été effectuée au moyen du permanganate et du ferricyanure de potassium en quantités calculées. Les solutions permanganiques étaient aux titres N/10 et N/25, et l'oxydation s'effectuait à froid ou vers 30-40°. Dans le produit de la réaction, on peut caractériser l'amine primaire par formation de carbylamine et des traces d' AzH^3 au moyen du réactif de Nessler ou de l'hypobromite de sodium. L'oxydation par le ferricyanure était effectuée en liqueur potassique; elle dure un à deux jours à la température de 30-40°.

Les résultats obtenus sont consignés sommairement dans le tableau suivant, qui se rapporte à l'oxydation des amines secondaires. La lettre A indique l'oxydation par le permanganate, et la lettre B l'oxydation au moyen du ferricyanure; les chiffres de la seconde colonne représentent le nombre de molécules d'amine primaire formées pour 100 molécules d'amine secondaire.

Diméthylamine	A.....	69,3	"
—	B.....	"	34,5
Diéthylamine	A.....	63,6	"
—	B.....	"	44,5
Dipropylamine	A.....	65,6	"
—	B.....	"	59,6
Diisobutylamine	A.....	63,8	"
—	B.....	"	31,1
Diamylamine	A.....	75,4	"
—	B.....	"	37,0
Dibenzylamine	A.....	74,7	"
—	B.....	"	29,6

La dibenzylamine, ne pouvant être distillée sans décomposition, fut séparée de la benzylamine formée dans l'oxydation par transformation en acétates. Le sel que fournit l'amine secondaire est fort peu soluble; celui que donne la base primaire se dissout, au contraire, facilement.

L'oxydation des amines tertiaires donne un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire; mais, par suite de l'imperfection

du dosage, l'auteur considère les résultats obtenus plutôt comme qualitatifs que comme quantitatifs ; aussi renvoyons-nous à l'original pour le tableau qu'il en donne ; il faut mentionner, d'ailleurs, que dans l'oxydation de la triméthylamine, faite de telle sorte qu'à 1 molécule d'amine corresponde 1 molécule d'O, il y a élimination d'azote.

E. BLAISE.

Action des alcalis sur les sucres ; C. A. LOBRY de BRUYN et W. A. van EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 203). — On a vu, dans un mémoire précédent, que, par l'action des alcalis sur le glucose, on obtient un sirop inactif ; non seulement ce sirop renferme du mannose, ce qu'avait prévu Lobry de Bruyn, mais on y trouve encore du fructose.

Il a d'abord été établi que la nature de la base qui produit la transformation est indifférente ; en outre, la vitesse avec laquelle l'inactivité est atteinte dépend de la température et de la concentration ; en employant 100 grammes de glucose, 400 grammes d'eau et 5 grammes de chaux et en opérant à 70°, la transformation est atteinte en quelques heures.

Dans le sirop obtenu, le mannose fut mis en évidence de la manière suivante : ce sirop est additionné d'alcool et d'acétate de phénylhydrique, et l'hydrazone obtenue est décomposée par le benzaldéhyde ; la liqueur est filtrée et évaporée et le résidu est chauffé pendant trois heures à 100° avec de l'alcool méthylique renfermant 0,5 0/0 d'HCl. Par évaporation, après addition d'un peu d'oxyde d'argent, on obtient des cristaux d' α -méthylmannoside, caractérisé par son pouvoir rotatoire (78°,9 pour une solution à 8 0/0) et son point de fusion : 185°.

Pour mettre le fructose en évidence, on épuise le sirop, privé de mannose, au moyen d'un mélange d'éther acétique (7 p.) et d'alcool (3 p.). Le résidu est lui-même épuisé successivement par l'éther acétique, l'éther ordinaire et enfin l'acétone. Le sirop ainsi obtenu donne avec la résorcine alcoolique et l'acide chlorhydrique la coloration rouge violet caractéristique du fructose ; on le purifie par transformation en sel de calcium ; sa solution alcoolique, amorcée, abandonne des cristaux de fructose ; enfin, le changement de rotation par élévation de température est le même que pour une solution de fructose de même concentration.

Réciproquement, le sirop obtenu par action des alcalis sur le fructose renferme du mannose et du glucose. Le mannose a été isolé comme précédemment ; quant au glucose, il a été mis en évidence par transformation en α -méthylglucoside, fusible à 165°, sous

l'influence d'une solution méthylalcoolique d'HCl (à 32 0/0) qui détruit en même temps le lévulose. On a pu également le transformer en acide saccharique, préparer le glucosebenzylhydrazide et enfin isoler du glucose cristallisé.

Enfin, le mannose, traité par les alcalis, fournit de même un mélange de fructose et de glucose qui ont été caractérisés comme précédemment.

Les auteurs ont constaté que, dans ces réactions, il ne se forme pas de galactose (qui pourrait prendre naissance par rotation de l'atome de carbone 4 du glucose), l'oxydation ne donnant pas d'acide mucique.

(Pour le tableau indiquant les conditions précises des nombreuses expériences, voir l'original.)

Les auteurs expliquent de la manière suivante les transformations réciproques des trois sucres. Le glucose $R-CHOH-COH$, en fixant

et perdant ensuite 1 molécule d'eau, donne le corps $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ R-CH-CH-OH \end{array}$

qui, par transposition moléculaire, se transforme en fructose $R-CO-CH^2OH$. Celui-ci, par transposition moléculaire inverse,

fournit le corps $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ R-CH-CH-OH \end{array}$, stéréoisomère de celui qu'a donné

le glucose et qui, par fixation, puis perte de 1 molécule d'eau, donne le mannose. Ces transformations sont réversibles, mais il ne s'établit pas d'équilibre proprement dit, par suite d'une réaction ultérieure qui donne naissance à des acides; c'est ainsi qu'on

pourrait admettre que $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ R-CH-CH-OH \end{array}$ donne $R-CH^2-COOH$,

celui-ci étant peut-être un terme de transition dans le passage à l'acide saccharinique.

Le fructose joue, dans les transformations décrites, un rôle intermédiaire; en effet, sous l'influence des alcalis, la rotation du mannose change de signe en passant par zéro et revient ensuite au zéro à mesure que la quantité de glucose formé augmente.

Le schéma $\begin{array}{c} O \quad H \\ \diagup \quad | \\ R-CH-C \\ | \\ OH \end{array}$ correspond à deux stéréoisomères qui

sont peut-être les deux nouvelles modifications du glucose découvertes par M. Tanret. Il explique donc l'existence de deux méthyl-

glucosides comme celui qu'a proposé M. Fischer. Mais, d'après cet auteur, l'atome d'oxygène serait fixé en 1.4; or, s'il en était ainsi,

le corps $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O} \end{array}$ devrait donner, non pas du mannose, mais du galactose, et on a vu que ce sucre ne se forme pas.

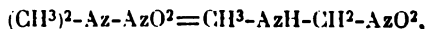
E. BLAISE.

Sur le d.-mannose cristallisé (note préliminaire); **W. Alberda VAN EKENSTEIN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 329). — Ce sucre cristallise en prismes; sa solution aqueuse est multirotatoire; lévogyre au début, elle devient ensuite dextrogyre, et le pouvoir rotatoire est alors constant.

E. BLAISE.

Sur les nitramines; **A. P. N. FRANCHIMONT** et **H. VAN ERP** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 236). — Ce travail fait suite aux recherches publiées par M. Van Erp (*Bull. Soc. chim.*, t. 16, p. 336). Cet auteur avait montré que les nitramines neutres aliphatiques renfermant un groupe CH^3 sont décomposées par la lessive de potasse avec formation d'acide nitreux, d'acide formique, d'amine primaire et d'un peu d'alcool méthylique. Les nouvelles recherches ont porté sur l'octylméthyl- et la benzylméthylnitramine. La première n'a pu être décomposée; quant à la seconde, elle donne comme produits principaux de la méthylamine et de la benzaldéhyde; le phénomène est donc inverse, le groupe CH^3 restant fixé à l'azote.

Les auteurs ont constaté, en outre, que, dans l'action de la potasse sur la diméthylnitramine, il y a formation d'aldéhyde formique. La réaction s'effectuerait de la manière suivante; il y aurait d'abord transposition moléculaire :

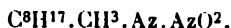


puis hydratation :



Enfin l'alcali, réagissant sur l'aldéhyde formique, donnerait de l'acide formique et de l'alcool méthylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Octylméthylnitramine



— Obtenue par l'action de l'iodure d'octyle sur la méthylnitramine

potassée en liqueur méthylalcoolique. On chauffe trois jours au bain-marie, distille l'alcool, ajoute de l'eau et épuise à l'éther. L'éther, séché et évaporé, laisse un résidu qu'on rectifie.

Liquide faiblement jaune, à odeur de graisse. Bout à 164°,5 sous 17^{mm},5. $D=0,965$ à 15°. Rendement : 48 0/0.

Ce corps n'est presque pas attaqué par la potasse aqueuse à 170°; à 200°, les tubes éclatent.

Benzylméthylnitramine $C^7H^7.CH^3.Az-AzO^3$. — Même préparation que la précédente, mais au moyen du bromure de benzyle; la réaction commence à froid et il suffit de chauffer pendant cinq heures.

Liquide réfringent à faible odeur aromatique, bouillant à 174-175° sous 15 millimètres. Peut être obtenue cristallisée et fond alors à 22°,2.

5 grammes sont chauffés avec 10 grammes de potasse et 75 grammes d'eau à 150°, pendant six heures, en tubes scellés. On dilue, distille et recueille dans l'acide sulfurique étendu. La benzaldéhyde passée à la distillation a été caractérisée par formation de benzalazine et la méthylamine par combinaison avec le dinitrobromobenzène. Dans le résidu, on a caractérisé la présence des acides benzoïque, formique et nitreux.

O.-nitrobenzylméthylnitramine $AzO^3.C^7H^6.CH^3.Az-AzO^3$. — Préparée par l'action du chlorure d'o.-nitrobenzyle sur la méthylnitramine et la potasse en liqueur méthylalcoolique. Cristaux fusibles à 87-87°,5, facilement solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, très peu solubles dans l'éther et la ligroïne. Ce corps, traité par la potasse aqueuse en tube scellé, à 150°, n'a donné qu'un peu de méthylamine et d'acides benzoïque et formique, mais pas d'o.-nitrobenzaldéhyde.

P.-nitrobenzyl-méthylnitramine. — Même préparation que la précédente. Cristaux fusibles à 70-71°.

La décomposition par la potasse aqueuse à 140-150° donne de la méthylamine, des traces d'acides benzoïque et formique, et on peut reconnaître la benzaldéhyde à son odeur, sans qu'il soit cependant possible de la caractériser.

Diméthylnitramine (nouvelles recherches). — Les auteurs ont caractérisé, dans les produits de l'action de la potasse sur cette nitramine, la formaldéhyde au moyen de la réaction de Schiff et l'alcool méthylique par transformation en éther benzoïque; ils ont dosé l'alcool méthylique par la méthode de Zeisel (acide iodhydrique) et l'acide formique par simple titrage, après destruction de l'acide nitreux au moyen du zinc en poudre et de la potasse et

distillation consécutive de la liqueur acidulée par l'acide sulfurique.

La quantité d'acide formique dépasse de beaucoup celle de l'alcool méthylique ; une partie de cet alcool semble retenue en combinaison par l'aldéhyde formique et échappe ainsi à l'action du chlorure de benzoyle, lors de la transformation en éther benzoïque.

D'autre part, les auteurs ont constaté qu'on obtenait la même nitramine, qu'on fasse agir l'iodure de butyle sur la méthylnitramine, ou l'iodure de méthyle sur la butylnitramine ; de ce fait et des réactions générales des nitramines neutres, ils concluent que celles-ci répondent bien à la formule d'un corps nitré. Toutefois, M. Van Erp a obtenu des corps différents, suivant qu'il faisait réagir les iodures alcooliques sur les nitramines potassées ou argentiques.

M. Bamberger a signalé un fait analogue dans la série aromatique, et les auteurs lui en abandonnent momentanément l'étude.

E. BLAISE.

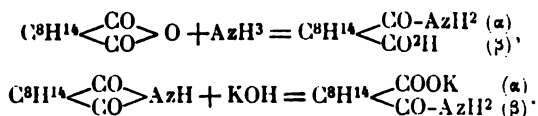
Action de la lessive de potasse sur les nitramines. Réponse au mémoire de J. Thiele et A. Lachman ; H. VAN ERP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 327 ; voir *Lieb. Ann. Ch.*, t. 288, p. 3). — D'après ces auteurs, la décomposition des nitramines du type $R^3Az-AzO^2$, sous l'influence des alcalis, donnerait de l'acide azotique et une amine secondaire.

E. BLAISE.

Sur quelques dérivés des acides camphorique et hémipinique ; S. HOOGWERFF et W. A. VAN DORP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 252). — La molécule de l'acide camphorique étant dissymétrique, on peut en dériver deux acides camphoramiques isomères :



Ce fait fut découvert simultanément par les auteurs et par A. Noyes (*Bull. Soc. chim.*, t. 15-16, p. 458). Les deux isomères se forment d'après les équations



Les mêmes réactions se produisent avec les dérivés correspon-

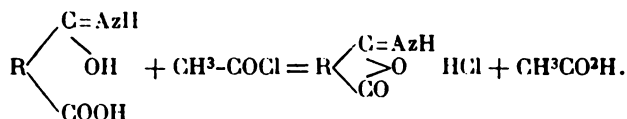
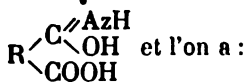
dants de l'acide hémipinique, dont la constitution dissymétrique a été établie par Wegscheider (*Mon. f. Ch.*, t. 3, p. 348), et l'on obtient deux acides hémipinamiques isomères :



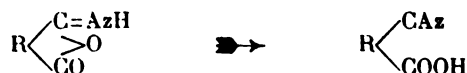
En traitant les anhydrides des acides précités par les amines primaires ou leurs imides substitués par les alcalis, on obtient deux séries parallèles d' α et β -alcoylamidoacides. Dans chaque cas, il se produit d'ailleurs une petite quantité de l'autre isomère.

Les auteurs expliquent ces faits en admettant que les groupes auxquels la molécule doit sa dissymétrie exercent sur l'un des carbonyles une influence qui en accroît l'acidité ; c'est donc ce carbonyle qui fixera l'amidogène dans la préparation des acides α et le métal alcalin dans celle des acides β .

Les amidoacides obtenus donnent avec le chlorure d'acétyle des chlorhydrates d'isoimides ; ils prennent d'abord la forme tautomère



Lorsqu'on cherche à isoler les bases de ces chlorhydrates, il se produit une transposition moléculaire :



et l'on obtient des acides nitriles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Acide α -camphoramique*. — On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans un mélange d'eau et d'anhydride camphorique chauffé au bain-marie. On laisse reposer vingt-quatre heures, on évapore au bain-marie et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le procédé de purification, dû à Van der Meulen, est basé sur ce qu'en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide α -camphoramique, on obtient un chlorhydrate qu'il suffit de décomposer ensuite par l'eau. L'acide β ne donne pas de chlorhydrate dans ces conditions.

L'acide α -camphoramique est celui qu'ont obtenu Claisen et Manasse (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 274, p. 71) par hydratation de l'isonitroso-camphre; son groupe CO-AzH² correspond donc au groupe CH² du camphre.

Cet acide cristallise en tablettes fusibles à 176-177°. Assez soluble dans l'eau chaude, il se dissout peu dans l'éther, le benzène, le chloroforme, et facilement, au contraire, dans l'acétone et les alcools méthylique et éthylique. En solution éthylalcoolique, $\alpha_D = +45^\circ$.

Les sels d'argent et de cuivre s'obtiennent par double décomposition; le second contient 4 molécules d'eau qu'il perd à 90-100°.

L'acide azotique fumant transforme l'acide α -camphoramique en acide camphorique.

Chlorhydrate d' α -camphorisoïmide $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow C=AzH & (\alpha) \\ \searrow CO & (\beta) \end{matrix} O.HCl$. — On

l'obtient en chauffant au bain-marie l'amidoacide avec 4 fois son poids de chlorure d'acétyle; il y a d'abord dissolution, puis précipitation. On essore et lave au sulfure de carbone. Ce chlorhydrate est rapidement décomposé par l'eau, qui régénère l'amidoacide. Il fournit un chloraurate $C^8H^{14}.C^2O^2.AzH.HCl + AuCl^3$ cristallisé, fusible à 120-130°.

Acide cyanolauronique $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CAz & (\alpha) \\ \searrow COOH & (\beta) \end{matrix}$. — On l'obtient en ajoutant peu à peu le chlorhydrate d'isoïmide à une solution aqueuse d'ammoniaque; on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique en excès. On purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Prismes orthorhombiques fusibles à 151-152° sans décomposition. Cet acide est dextrogyre; en solution alcoolique, $\alpha_D = +67.30'$. Une distillation rapide ne l'altère pas, mais une longue ébullition le transforme en camphorimide.

Le sel d'argent s'obtient par double décomposition entre le sel ammoniacal de l'acide et l'azotate d'argent. L'éther méthylique, obtenu en traitant le sel d'argent par l'iode de méthyle, fond à 40-42° et l'éther éthylique à 24-27°.

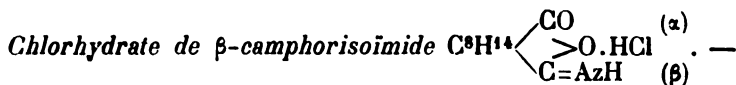
L'acide cyanolauronique est hydraté par l'acide chlorhydrique avec formation d'acide camphorique. Hydrogéné par le sodium en liqueur alcoolique, il donne un aminoacide, dont le chloroplatinate $(C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow CH^2-AzH^2 \\ \searrow COOH \end{matrix})^2H^2PtCl^6$ cristallise en lamelles et ne fond pas encore à 270°.

Acide β -camphoramique $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow COOH & (\alpha) \\ \searrow CO-AzH^2 & (\beta) \end{matrix}$. — On le prépare

en chauffant au bain-marie l'imide camphorique avec 10 fois son poids de lessive de soude à 8 0/0 ; on fait ensuite recristalliser dans l'eau bouillante.

Prismes ou lamelles fusibles à 180-181°. Cet acide, facilement soluble dans l'acétone et l'alcool, se dissout peu dans l'éther, le benzène, le chloroforme et la ligroïne. Son pouvoir rotatoire a pour valeur, en solution alcoolique, $\alpha_D = +60^\circ$.

L'acide β -camphoramique se transforme en acide camphorique par action de l'acide azotique. Son sel de sodium est peu soluble dans la soude.



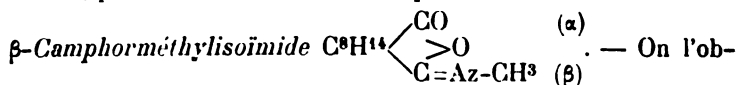
Préparation et propriétés semblables à celles du dérivé α .

Acide dihydro-cyano-campholytique $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{CAz} \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix} \cdot$ — On l'obtient en décomposant le chlorhydrate d'isoïmide par l'ammoniaque. Lamelles monocliniques fusibles à 109-111°. En solution alcoolique, $\alpha_D = +18.12'$.

Acide α -camphorméthylamique $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow \text{CO} \\ \searrow \text{COOH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{AzH-CH}^3 \\ \text{H} \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix} \cdot$ — Préparé par action de l'anhydride camphorique sur la méthylamine aqueuse, suivant la méthode d'Auwers et Schnell. Traité par le chlorure d'acétyle, il donne l'isoïmide correspondant, qui fournit un chloraurate cristallisé.

Acide β -camphorméthylamique $C^8H^{14} \begin{matrix} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{CO-AzHCH}^3 \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix} \cdot$ — On l'obtient en traitant le méthylimide camphorique par la soude. On sépare l'acide α formé en même temps au moyen de l'acétone, qui le laisse insoluble.

L'acide β , cristallisé dans l'eau, en retient 1 molécule qu'il perd à 80°. Il fond à 177-178°, se dissout facilement dans l'alcool et l'acétone, peu dans le benzène et très peu dans l'éther.



tient (le chlorhydrate) suivant la méthode générale, mais la base peut être séparée par traitement à la soude et épuisement au moyen de l'éther. Elle cristallise en aiguilles plates fusibles à 85-86°, 5. Tandis que les autres isoïmides se transforment en imides par action de la chaleur, celle-ci bout à 255-258° et peut être distillée.

ACIDES HÉMIPINAMIQUES ET DÉRIVÉS. — Acide α -hémipinamique $C^6H^2 \text{ CO}^2\text{H} \cdot \text{COAzH}^2 \cdot \text{OCH}^3 \cdot \text{OCH}^3$ (1, 2, 3, 4). — Cet acide se pré-

pare comme le dérivé camphoramique correspondant. La purification s'effectue par dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par l'acide chlorhydrique.

L'acide α -hémipinamique cristallise avec 2 molécules d'eau qu'il perd à 80°. Il fond à 160-162° en se décomposant, avec formation d'acide hémipinique. Il est assez soluble dans l'alcool, peu dans l'acétone, très peu dans le benzène et l'éther. L'eau le dissout à chaud en le transformant en imide.

Le sel d'argent est cristallisé.

Acide cyanodiméthoxybenzoïque



— Il se prépare comme l'acide cyanolauronique ; il est bon de ne pas chauffer plus de cinq minutes et de ne pas dépasser la température de 60°.

Aiguilles fusibles à 207-208°. Cet acide semble s'hydrater à l'air humide avec formation d'amidoacide.

Acide β -hémipinamique



— Se prépare comme les autres β -acides. Cet acide cristallise avec 1 molécule d'eau qu'il perd à 70-80°. Il fond à 142° en se transformant en imide ; l'eau bouillante provoque la même transformation. Son sel argentique cristallise en aiguilles.

Acide cyanodiméthoxybenzoïque



— S'obtient comme son isomère. Aiguilles cristallisant avec 2 molécules d'eau. Cet acide fond à 81-82° avec formation d'imide ; exposé à l'air, il semble donner l'acide β -hémipinamique.

E. BLAISE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 MAI 1896.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Est nommé membre résident :

M. BERTAULT (Maurice), 27, rue Saint-Sulpice, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. DEFOURNEAUX (Georges), chimiste du laboratoire municipal, Hôtel-de-Ville, Le Havre (Seine-Inférieure) ;

M. DUTORT (Paul), 14, route de Malapron, à Genève.

Est proposé pour être membre résident :

M. HAZARD, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine, présenté par MM. CHOAY et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MACHADO (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial de Lisbonne, présenté par MM. FRIEDEL et FERREIRA DA SILVA ;

M. MACHADO (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique de Lisbonne, présenté par MM. FRIEDEL et FERREIRA DA SILVA.

MM. BARBIER et BOUVEAULT ont déposé un pli cacheté à la date du 22 mai 1896.

M. GELZER a déposé à la même date un pli cacheté.

M. le Président signale, parmi les livres reçus, le deuxième supplément du *Dictionnaire de Wurtz*, don de la librairie Hachette ; il la remercie au nom de la Société chimique.

M. le Président annonce que M. Recoura, professeur à la Faculté de Dijon, fera le samedi 6 juin, dans la grande salle, 44, rue de Rennes, une conférence *sur une nouvelle classe de composés du chrome*.

M. L. BOURGEOIS fait hommage à la Société de la traduction qu'il vient de faire des **Hydrates de carbone** de M. B. Tollens, professeur à l'Université de Göttingen et membre de la Société.

M. V. THOMAS, en faisant réagir le peroxyde d'azote sur le tribromure et le tri-iodure de bismuth, a obtenu d'une façon très régulière l'oxybromure BiOBr et l'oxyde Bi_2O_3 . Dans les conditions où il s'est placé, il n'a pu obtenir l'oxyiodure, signalé par Schneider, répondant à la formule BiOI . Celui-ci est, du reste, attaqué à froid par le peroxyde d'azote et transformé en oxyde.

L'air réagit sur le tribromure et le tri-iodure d'une manière toute semblable. Avec le bromure, on obtient l'oxybromure et, avec l'iodure, par une action ménagée, l'oxyiodure BiOI ; à une température plus élevée, l'oxyiodure est converti en oxyde.

Le bichlorure de bismuth est également attaqué par le peroxyde d'azote; on obtient encore BiOCl . L'air donne le même composé et non le corps indiqué par M. Dehérain ($\text{Bi}^4\text{Cl}^2\text{O}^3$).

M. DELÉPINE, en chauffant le trioxyméthylène avec l'eau, en tube scellé, a obtenu de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'alcool méthylique, à côté de l'aldéhyde formique dissous. Il expose que c'est là un fait qui peut servir à expliquer la présence de CH_2O^2 et CH^4O dans les végétaux, par transformation de CH^2O . La formation de CO^2 par l'équation $3(\text{CH}^2\text{O}) + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{CH}^4\text{O}$ montre que la formation de l'alcool n'est pas forcément corrélative de celle de l'acide formique; elle explique les réactions méthylantes de CH^2O .

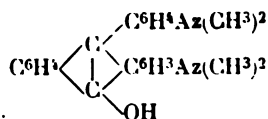
M. BÉHAL présente une note de M. Moreigne sur un nouveau principe contenu dans la plupart des crucifères et désigné provisoirement sous le nom de raphanol. Ce corps répond, d'après sa grandeur moléculaire et son analyse, à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{38}\text{O}^4$. Il fond à 62° , est volatil avec la vapeur d'eau et est insoluble dans les alcalis à froid, mais se dissout à chaud et régénère par action des acides le corps primitif. Il donne avec l'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc, naissance à un dérivé acétylé. Ces deux réactions conduisent à envisager le raphanol comme une olide à fonction alcoolique. L'auteur se propose de poursuivre l'étude de ce corps.

M. BÉHAL présente une note de M. Prud'homme, relative à diverses propriétés des fuchsines et spécialement à leur oxydation par le bioxyde de plomb et l'acide acétique. Le vert malachite et son dérivé métahydroxylé, le vert Helvétie, le violet hexaméthylé sont transformés en nouveaux colorants par à peu près 4 molécules d'oxydant : avec 8 molécules environ, on arrive à la benzidine alcoylée. Le « bleu patenté » ne donne pas du tout de benzidine alcoylée ; son dérivé incolore, au contraire, en donne immédiatement avec une seule molécule de bioxyde de plomb. La fuchsine, avec 6 molécules, donne de la *benzidine*, à côté d'autres produits.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 20 MAI 1896.

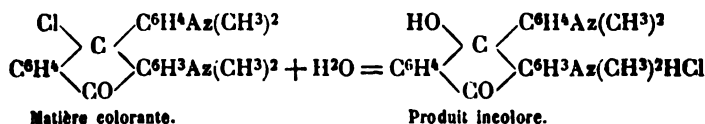
MM. A. HALLER et GUYOT, en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide tétraméthyldiamidotriphénylméthane ortho-carbonique en solution dans la diméthylaniline, ont obtenu l'antranol correspondant :



Ce composé se dépose de ses solutions dans le toluène bouillant en gros feuillet renfermant une demi-molécule de toluène de cristallisation. Cet antranol qui n'est pas soluble, même à chaud, dans les alcalis, forme avec les acides des sels bien cristallisés. Chauffé vers 200°, il devient fortement phosphorescent, sans doute à la suite d'une légère oxydation.

Il diffère dans toutes ses propriétés de la leucobase du vert phlaque, décrite par Fischer (*Annalen*, t. 206, p. 108) et que ce savant considère également comme du tétraméthyldiamidophénylantranol. Une solution aqueuse du chlorhydrate additionnée de perchlorure de fer se colore instantanément en un bleu très intense et très pur, par suite de la formation d'oxantranol ; mais le bleu ainsi obtenu disparaît lentement à froid, très rapidement à chaud. Les auteurs se proposent d'étudier plus complètement le mécanisme de cette

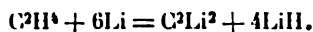
décoloration, qui semble due à une simple hydrolyse dans le sens de l'équation :



M. MULLER a étudié, par le procédé cryoscopique, les mélanges de soude et de potasse avec les anhydrides arsénieux et borique. Il conclut des abaisséments obtenus qu'il est impossible d'attribuer aux méta-arsénites et aux méta-borates alcalins en solution aqueuse les formules doubles proposées par Walden (1) et déduites de la conductibilité. L'accroissement anormal de la conductibilité doit être attribuée à l'hydrolyse et les formules des méta-arsénites et des méta-borates seraient simples : NaAsO_2 , NaBO_2 . Il se propose de vérifier ces formules au moyen de la conductibilité en essayant de supprimer l'hydrolyse.

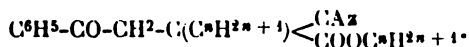
M. GUNTZ a étudié l'action du lithium sur les carbures d'hydrogène. Au rouge, l'action du lithium sur l'acétylène est lente, il y a formation de carbure et d'hydrure de lithium, environ 1/20^e de ce dernier dans les circonstances de l'expérience, et dépôt de charbon. Les proportions de ces composés varient avec la température de la réaction.

Avec l'éthylène, l'absorption du gaz est très rapide au rouge, elle est intégrale, et se passe en très grande partie suivant la réaction :



Avec le méthane dans les mêmes conditions, l'absorption est également très rapide, mais ne semble pas complète : il n'y a pas trace de carbure C_2Li_2 formé, car, au contact de l'eau, il n'y a pas formation d'acétylène et le gaz dégagé est de l'hydrogène pur. M. Guntz compte rechercher sous quelle forme le carbone du méthane se trouve.

M. KLOBB, poursuivant ses recherches sur l'éther phénacylecyanétique, a étudié l'action des alcalis sur les dérivés de substitution méthylés, éthylés, etc., de ce dernier :



La potasse agit différemment suivant qu'on opère à chaud ou à

(1) *Zeit. phys. Ch.*, t. 1, p. 518, et t. 2, p. 49.

froid. A froid, et en présence de 1 molécule de potasse, il y a simplement saponification de la fonction éther; mettant à profit cette réaction, l'auteur a préparé les acides :

Méthylphénacylcyanacétique..... $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$
(fondant à 172°).

Éthylphénacylcyanacétique..... $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{C}^2\text{H}_5)\begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$
(fondant à 193°).

n.-Propylphénacylcyanacétique..... $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{C}^3\text{H}_7)\begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$
(fondant à 188-189°).

Benzylphénacylcyanacétique..... $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-C}(\text{C}^7\text{H}_7)\begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$

Si, au contraire, on fait bouillir avec un excès d'alcali, la molécule se scinde, et il se dégage de l'ammoniaque; on obtient dans ce cas de nouveaux acides non azotés dont l'auteur s'occupe actuellement.

MM. MESLANS et GIRARDET continuent l'étude des fluorures d'acides préparés par le procédé général indiqué par M. Meslans. Ils ont préparé successivement, par ce procédé, les fluorures de butyryle normal et d'isovaléryle.

Le premier de ces corps est un liquide assez stable, bouillant à 65°, dont la densité à 12° est 0,9450. Il présente les propriétés générales des corps analogues.

Le second est plus stable encore que le précédent. Il bout à 82°, sa densité est de 0,9170 à 13°; il exhale, de plus, une forte odeur de valériane et ne se détruit que très lentement.

M. GUINCHANT signale la formation de nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques, obtenus en versant un éther cyanacétique sodé, au sein de l'éther anhydre, dans le chlorure d'acétyle en quantité équimoléculaire.

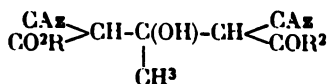
La molécule de ces corps est la somme d'une molécule d'éther cyanacétique et d'éther acétylcyanacétique; on peut les appeler *éthers acétylbicyanacétiques* :

L'acétylbicyanacétate de méthyle..... $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^5\text{Az}^2$ fond à 101°

L'acétylbicyanacétate d'éthyle.. $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Az}^2$ fond à 83°

Ce sont des corps bien cristallisés, présentant une fonction acide très faible. Ils possèdent la propriété caractéristique déjà commune

aux tricétones et aux éthers isonitrosés de donner une coloration jaune intense en présence d'une trace d'alcali. Différentes considérations conduisent M. Guinchant à attribuer à ces corps la constitution représentée par la formule :



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 104. — Sur le bichlorure de bismuth; par M. V. THOMAS.

On sait que le bismuth forme avec les halogènes deux séries de composés; la première, bien connue, BiR^3 , la seconde, sur laquelle de nombreuses recherches sont nécessaires et semblant avoir pour formule générale BiR^3 . En réalité, le chlorure seul correspond à cette formule, les analyses des produits qu'on regarde comme étant les sous-bromure et sous-iodure paraissent s'accorder bien mieux avec la formule Bi^3R^3 .

D'après les recherches de différents auteurs, les sels halogènes de bismuth répondant à la formule BiR^3 conduisent à des résultats extrêmement simples, lorsqu'on fait agir sur eux l'eau, l'air ou le peroxyde d'azote. Je me suis proposé de chercher l'action exercée par ces différents corps sur le bichlorure.

Le bichlorure a été préparé par l'action ménagée du chlore sur le bismuth. On l'obtient ainsi à l'état cristallin, sous forme d'une masse noire, non fusible à 300°.

Action de l'eau. — Cette action est déjà connue. Elle a été mentionnée par Schneider en 1855 et par Weber en 1859 dans les *Annales de Pogendorff* (1). D'après Schneider, il se forme ce qu'on appelait alors un chlorure basique, c'est-à-dire un oxychlorure. Les acides minéraux étendus décomposent le chlorure BiCl^3 immédiatement en trichlorure qui se dissout et en bismuth qui se dépose sous forme d'une poudre noire $3\text{BiCl}^3 = 2\text{BiCl}^3 + \text{Bi}$.

(1) Untersuchungen über das Wismuth (*Ann. de Pogendorff*, t. 96, p. 533; Bemerkungen über die Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom und Iod (*ibid.*, t. 107, p. 130).

D'après Weber, l'eau le décomposerait, mais il n'indique pas l'action qu'exercent les acides étendus.

Du bichlorure de bismuth a été réduit en poudre très tenue dans un mortier d'agate et mis au contact d'une grande quantité d'eau. Celle-ci était renouvelée aussi longtemps qu'elle donnait avec le papier de tournesol une réaction acide. On obtient ainsi une poudre grisâtre qui représente un mélange d'oxychlorure BiOCl et de Bi métallique. En effet :

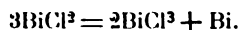
1° L'acide azotique étendu l'attaque très vivement à froid, en dégageant des bulles gazeuses. Le résidu est une poudre blanche cristalline, correspondant à l'oxychlorure BiOCl ;

2° L'acide chlorhydrique dissout très facilement une partie notable de la poudre primitive. Il reste un résidu noir qui est constitué par du bismuth métallique.

La réaction de l'eau sur le bichlorure est la suivante :



Action de l'air. — Schneider et Weber ont montré que le bichlorure chauffé, au contact de l'air, donnait naissance à du trichlorure et à du bismuth. La décomposition a lieu suivant l'équation



Déhérain (1) montra ensuite qu'on obtenait toujours, en opérant au contact de l'air, un résidu blanc, contenant à la fois du chlore et de l'oxygène. D'après lui, cet oxychlorure aurait pour formule $\text{Bi}^4\text{Cl}^3\text{O}^3$. On peut le considérer comme dérivant de 4 molécules $(\text{BiCl}^2)^4$, par substitution de 3 atomes d'oxygène bivalents à 6 atomes de chlore monovalents.

J'ai placé le bichlorure dans un verre de montre. Je l'ai chauffé aux environs de son point de fusion jusqu'à ce que le résidu ne rougisse plus le papier humide de tournesol. On obtient comme résidu un composé correspondant exactement à la formule BiOCl , si on a soin de le purifier en le traitant par l'acide azotique étendu.

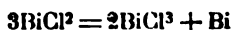
La réaction principale s'effectuant comme je l'ai dit plus haut, le résidu fixe provient sans doute de l'action de l'air sur le trichlorure et le bismuth. Si Déhérain a donné une formule erronée, il est probable que l'oxychlorure était mélangé d'oxyde et que c'est l'analyse du mélange qui correspond à la formule indiquée.

Action du peroxyde d'azote. — Soumis à l'influence du peroxyde

(1) *Comptes rendus*, t. 54, p. 721.

d'azote, dans les mêmes conditions que le trichlorure, le bichlorure de bismuth perd du chlore à froid et se recouvre d'une poussière blanchâtre. La réaction se fait mieux en élevant un peu la température, elle est terminée, comme précédemment, lorsque le contenu de la nacelle ne donne plus à l'eau de réaction acide. Le corps ainsi obtenu se présente sous la forme de petites lamelles brillantes et est tout à fait semblable au composé obtenu avec BiCl_3 . L'analyse montre, en effet, que c'est bien l'oxychlorure BiOCl .

En résumé, l'eau, l'air et le peroxyde d'azote réagissent sur BiCl_3 , comme ils réagiraient sur les produits de décomposition, cette décomposition étant exprimée par l'équation



en particulier, l'oxychlorure qui prend naissance par voie humide ou par voie sèche est toujours le même.

N° 105. — Action de l'air et du peroxyde d'azote sur les bromure et iodure de bismuth ; par M. V. THOMAS.

J'ai mentionné dans un des derniers numéros du *Bulletin de la Société chimique* l'action que le peroxyde d'azote exerce à différentes températures sur le trichlorure de bismuth BiCl_3 . J'ai montré qu'à froid, on obtenait un chlorure nitré $\text{BiCl}_3 \cdot \text{AzO}_2$, à chaud, un oxychlorure correspondant à la formule BiOCl . J'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'action de ce même oxydant sur les bromure et iodure correspondants.

Action du peroxyde d'azote sur le tribromure. — Du tribromure a été placé dans une nacelle qu'on introduisait dans un tube de verre parcouru par un courant d' AzO_2 . Presque aussitôt, celui-ci perd sa coloration gris rougeâtre et prend à sa surface une coloration jaune; même à température ordinaire, mais plus facilement à une température un peu plus élevée, il perd du brome en entrant en fusion. Puis, peu à peu, le liquide rouge hyacinthe qui a pris naissance se recouvre d'une poudre jaune rougeâtre qui constitue un oxybromure. Il suffit d'élever légèrement la température et de prolonger suffisamment le temps de chauffe pour obtenir dans la nacelle un résidu blanc cristallin qui se présente en petites lamelles extrêmement brillantes, tout à fait comparables à l'oxychlorure BiOCl . Soumis à l'analyse, cet oxybromure correspond exactement à la formule BiOBr .

Cet oxybromure, qui est le produit final de l'action de l'eau sur le tribromure, ne peut être transformé en oxyde par l'action pro-

longée du peroxyde d'azote, même à température élevée. Chauffé très fortement au contact de l'air, il fond en un liquide pâteux, rougeâtre, et le résidu renferme toujours de très grandes quantités de brome. Du reste, il semble partager toutes les propriétés de l'oxychlorure. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique. L'acide azotique le dissout facilement, surtout à chaud. Si on évapore la solution azotique, on retrouve l'oxybromure inaltéré. L'acide sulfurique concentré le dissout très mal, mais le transforme totalement en un mélange de sulfate neutre et de sulfate basique $[\text{Bi}^2(\text{SO}^4)^3 \text{ et } \text{Bi}^3\text{O}^3.2\text{SO}^3]$.

Action de l'air. — Chauffé au contact de l'air, le bromure se sublime presque totalement en petits cristaux très nets. Cependant on obtient presque toujours un résidu plus ou moins abondant en élevant graduellement la température. Ce résidu est de l'oxybromure, il correspond également à la formule BiOBr .

Action du peroxyde d'azote sur le tri-iodure. — L'iodure de bismuth, préparé par voie humide, soumis à l'action du peroxyde d'azote, dans les mêmes circonstances, conduit à des résultats analogues. Il perd de l'iode dès la température ordinaire et prend une coloration rose violacé, mais, par une action prolongée du gaz, tout l'iode est éliminé et le produit final de la réaction est de l'oxyde de bismuth Bi^3O^3 , blanc lorsqu'on a opéré à basse température, jaune lorsqu'on a opéré à température élevée. M. Godefroy mentionne dans l'*Encyclopédie chimique* (article bismuth) l'action de l'acide nitreux sur l'iodure BiI^3 comme donnant naissance à l'oxyiodure BiOI . Malheureusement il ne cite pas le mémoire original. Je n'ai donc pu savoir dans quelles conditions il fallait se placer pour obtenir cet oxyse. Mais en opérant comme je l'ai fait, c'est-à-dire en faisant passer du peroxyde d'azote sur le tri-iodure, on ne l'obtient jamais, quelle que soit la température où l'on fait l'expérience ; à température ordinaire, en effet, l'oxyiodure est lui-même très rapidement attaqué et se transforme totalement en oxyde de bismuth.

Action de l'air. — C'est toujours cet oxyiodure BiOI qui prend naissance lorsqu'on chauffe modérément de l'iodure à l'air. Si la température s'élève, il se transforme en oxyde, comme parfaitement démontré Schneider.

En résumé, le peroxyde d'azote donne :

1° Avec le trichlorure, un chlorure nitré à froid, à chaud, l'oxychlorure BiOCl ;

2° Avec le tribromure, dès la température ordinaire, l'oxybromure correspondant BiOBr ;

3^e Avec le tri-iodure, également à température ordinaire, l'oxyde Bi_2O_3 , l'oxyiodure BiOI étant transformé lui-même dans ces conditions en oxyde.

Quant à l'air, il donne : avec BiCl_3 , l'oxychlorure BiOCl ; avec BiBr_3 , l'oxybromure BiOBr ; avec BiI_3 , l'oxyiodure BiOI , à température plus élevée, l'oxyde Bi_2O_3 .

**N° 106. — Action du bichlorure de mercure sur les alcools ;
par M. FONZES-DIACON.**

Dans une note précédente(1), j'ai montré la formation de glycérine par l'action du bichlorure de mercure sur la glycérine anhydre, à une température voisine du point d'ébullition de ce trialcool ; le sublimé est réduit en calomel, et l'action se prolongeant il y a mise en liberté de mercure.

Avec les monoalcools, tels que les alcools méthyle, éthylique, propyle, on observe une réaction semblable mais bien moins énergique ; le sublimé est réduit, il y a formation de l'aldéhyde correspondante.

Ainsi une solution saturée de bichlorure de mercure dans l'alcool éthylique absolu laisse déposer, lentement à froid, plus rapidement à chaud, du calomel. Si l'on maintient l'ébullition de cette liqueur au bain-marie pendant plusieurs jours, les vapeurs d'alcool étant soigneusement condensées à l'aide d'un réfrigérant de Soxhlet, mis en communication avec un réfrigérant de Liebig, le précipité de calomel devient assez abondant, la liqueur jaunit légèrement et les premières parties, recueillies par distillation, donnent, avec le bisulfite de sodium, de longues aiguilles d'aldéhyde éthylique bisulfite.

La réduction du sublimé dans la liqueur de van Swieten serait activée par la transformation de l'alcool en aldéhyde éthylique.

La réaction est beaucoup plus énergique que dans le premier cas, si on met en présence du bichlorure de mercure un hexa-alcool tel que la mannite. Un mélange intime de sublimé et de mannite pure, chauffé au bain d'huile, est décomposé complètement bien avant le point de fusion de la mannite. Vers 140° la masse charbonne complètement, le sublimé se transformant en calomel. Il en est de même si on ajoute le sublimé à la mannite fondue.

Si l'on fait réagir le sublimé sur une dissolution de mannite, la réduction ne s'opérant que vers 100° est assez lente, la liqueur

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 682, 1885.

jaunit et se montre faiblement réductrice après précipitation de l'excès de sublimé par une solution faible de soude.

Maintenue au bain-marie pendant quelques heures, en présence d'un excès de chlorhydrate de phénylhydrazine acétique, il se forme un précipité floconneux de fines aiguilles jaunes enchevêtrées en boule, mais le rendement est si faible qu'il a été impossible d'analyser le corps formé.

En tube scellé, si la dissolution de mannite est concentrée, la masse charbonne vers 150°, avec transformation du sublimé en calomel; si la dissolution est étendue, le rendement n'est guère meilleur qu'en tube ouvert.

Jusqu'ici je n'ai pu trouver de conditions convenables pour isoler le mannitose, la réaction étant trop énergique ou trop faible.

Il semble donc que la réduction du sublimé par les alcools est d'autant plus énergique que ceux-ci sont plus riches en oxhydriles; cette réduction a lieu avec formation d'aldéhyde.

N° 107. — Sur un nouveau mode de préparation de l'acide glycérique; par M. P. CAZENEUVE.

L'acide glycérique a été préparé jusqu'à présent en faisant réagir avec quelques précautions l'acide azotique fumant sur la glycérine. On sépare l'acide glycérique à l'état de glycérate de calcium (Debus) ou de glycérate de plomb (Beilstein, Mulder); la décomposition de ces sels donne ensuite l'acide libre.

Nous venons de reconnaître que la glycérine en présence de la soude et du chlorure d'argent donne à chaud de l'acide glycérique avec formation d'argent métallique et de chlorure de sodium (1) et cela sans production simultanée de composés aldéhydiques.

Voici les proportions qui nous ont donné les meilleurs résultats :

On prend 170 grammes d'azotate d'argent qu'on transforme en chlorure. On obtient ainsi 143^{gr},5 de chlorure argentique. On dissout 46 grammes de glycérine pure dans une solution aqueuse sodique renfermant 80 grammes de soude à l'alcool pour 500 gr. d'eau distillée.

Déjà à froid on constate un commencement de réaction, mais qui reste inachevée, même à la lumière. A l'ébullition, le chlorure d'argent devient promptement noir, puis gris. Il se forme succes-

(1) A l'Hôtel des monnaies à Paris, on utilise depuis longtemps cette action décomposante de la glycérine sur le chlorure d'argent en présence de la soude pour régénérer l'argent métallique propre à un nouvel usage.

sivement de l'oxyde d'argent, puis de l'argent métallique finement divisé. On obtient par filtration un liquide parfaitement incolore renfermant du glycérate de sodium, du chlorure de sodium et l'excès de glycérine. On évapore au bain-marie en consistance sirupeuse. On triture la masse refroidie avec 120 grammes de bisulfate de potassium. On l'épuise alors par de l'acétone bien exempte d'eau.

L'acétone est distillée dans le vide pour éviter la décomposition des chlorures par l'acide glycérique. Le résidu est repris à nouveau par l'acétone pure et bien desséchée. On évapore encore dans le vide. La reprise une troisième fois par l'acétone pure donne de l'acide glycérique pur à peine coloré en jaune et renfermant une trace de chlorure dont il est difficile de le débarrasser, à moins de passer par le glycérate de calcium ou le glycérate de plomb.

L'emploi de l'acétone pure permet de séparer l'acide glycérique de la glycérine qui est complètement insoluble dans ce dissolvant.

La réaction s'accomplit suivant l'équation :



En fait, cette proportion théorique de soude est insuffisante, de même qu'il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de glycérine, sinon le chlorure d'argent est incomplètement réduit. Les proportions, d'ailleurs, que nous avons indiquées plus haut comportent ainsi un excès de soude et de glycérine.

Il ne se forme pas de composés aldéhydiques, quelles que soient les conditions de chauffe. Nous les avons en vain recherchés à plusieurs reprises.

Nous regardons ce mode d'oxydation par le chlorure d'argent en présence des alcalis comme intéressant à explorer sur les corps organiques.

Le procédé n'est d'ailleurs pas dispendieux, vu l'utilisation indéfinie de l'argent métallique engendré dans la réaction.

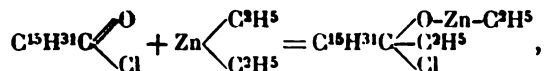
N° 108. — Sur quelques cétones de la série grasse à poids moléculaires élevés; M. Joseph BERTRAND.

Freund a fait connaître, il y a longtemps déjà, une synthèse des cétones permettant d'obtenir ces corps sans passer par les alcools secondaires : elle consiste dans la réaction des chlorures d'acides organiques avec les combinaisons alkylées du zinc. Bien que cette synthèse fût d'un grand intérêt, elle n'a servi à la préparation que d'un petit nombre de dérivés : il nous a paru intéressant de vérifier

si, pour des chaînes hydrocarbonées beaucoup plus longues le groupe COCl se comportait de la même façon que pour les premiers termes de la série. A cette fin, nous avons fait réagir le chlorure de palmityle $\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ avec les dérivés éthylique et propylique du zinc.

Ethylpentadécylcétone. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant contenant le zinc-éthyle (1 mol.) en solution étherée, on laisse couler petit à petit le chlorure de palmityle (2 mol.). La réaction est très vive au début. Après la dernière addition, le liquide est chauffé au bain-marie pendant une demi-heure environ puis versé, après refroidissement, dans une grande quantité d'eau. Il se forme un précipité d'un blanc très pur renfermant une forte proportion d'hydrate de zinc facile à éliminer par des lavages à l'acide chlorhydrique dilué. Le produit restant est purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther.

La réaction se passe de la manière suivante : une première molécule de chlorure de palmityle réagit sur le zinc-éthyle pour donner un produit d'addition



une seconde décompose ce dérivé, donne du chlorure de zinc et la cétone $\text{C}^{15}\text{H}^{31}\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. — L'ethylpentadécylcétone (octadécane 3) est un corps blanc brillant, à éclat nacré, constitué par des houppes aplaties de petits cristaux prismatiques, fondant à 53° et entrant en ébullition à $197^\circ 5$ sous 11 millimètres de pression.

Complètement insoluble dans l'eau, il se dissout assez bien dans l'alcool et est très soluble dans l'éther, la ligroïne, etc.

Ce composé, comme beaucoup de corps gras du reste, présente le phénomène d'un double point de fusion : immédiatement après avoir été distillé il fond à $50^\circ,5$ mais ce point ne reste pas stable, il monte bientôt pour arriver à 53° . On peut supposer ici que nous nous trouvons en présence d'un phénomène de polymérisation : une forte élévation de température tendrait à détruire ou tout au moins à diminuer cette polymérisation en donnant un produit plus simple fondant à $50^\circ,5$.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

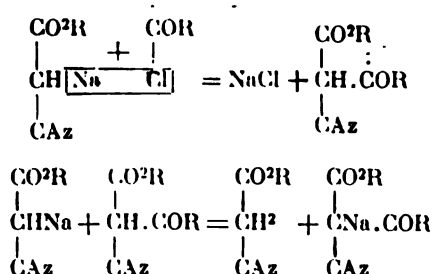
	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	80.59	80.48
Hydrogène.....	13.55	13.43

Mais si la longueur de la chaîne n'exerce pas d'influence sur la stabilité des cétones, il n'en est pas de même pour leurs dérivés. Il est même très probable que, en ce qui concerne les hydrazones, nous arrivons au terme et que, pour des composés plus complexes le groupe $C=O$ sera incapable de former ces combinaisons si caractéristiques de la fonction cétonique lorsqu'il s'agit de dérivés moins élevés dans la série.

(Université de Liège, Institut de chimie générale.)

**N° 109. — Nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques ;
par M. GUINCHANT.**

M. Haller et ses élèves ont obtenu un grand nombre de dérivés acylcyanacétiques en faisant réagir un chlorure d'acide sur un mélange de cyanacétate alcoolique et d'alcoolate de sodium. La réaction ne se passe qu'entre 1 molécule de chlorure d'acide et 2 molécules de cyanacétate sodé, ce que M. Haller traduit par la suite de réactions :



Ayant eu à préparer, sur l'instigation de M. Haller, un certain nombre de ces dérivés, j'ai cherché à éviter la perte de 50 0/0 de cyanacétate, en versant le cyanacétate sodé dans le chlorure d'acide en quantité équivalente, de façon que l'éther acylcyanacétique formé se trouve toujours en présence d'un excès de chlorure d'acide.

Il devenait alors indispensable d'éviter la présence de l'alcool qui aurait réagi inutilement sur une partie du chlorure d'acide et, par suite, d'employer le cyanacétate sodé à l'état solide. Mais en opérant dans ces conditions, je n'ai obtenu qu'un rendement très faible en acylcyanacétate et j'ai obtenu, au contraire, avec un rendement de 50 0/0 des corps nouveaux qui font le sujet de cette note.

Le cyanacétate de méthyle sodé a été préparé par la méthode qu'a suivie M. Henry dans ses synthèses des alcoylcyanacétates en

dissolvant 1 atome de sodium en fil dans 1 molécule de cyanacétate dilué de quatre fois son volume d'éther anhydre.

Il est nécessaire de refroidir et de relier le ballon à un réfrigérant ascendant.

Quand il ne se dégage plus d'hydrogène, la bouillie de cyanacétate sodé est versée par petites fractions, et en agitant sous un robinet d'eau froide, dans 1 molécule de chlorure d'acétyle étendue de cinq à six fois son volume d'éther anhydre. Après la réaction, on épuise par une solution d'acétate de cuivre qui précipite l'acétylcyanacétate sous forme de sel de cuivre; la partie éthérée est desséchée sur CaCl_2 et abandonnée à l'évaporation. Il se dépose bientôt de beaux cristaux très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther privé d'alcool, solubles dans l'eau chaude; ce corps ne donne pas la coloration rouge des dicétones avec FeCl_3 , mais donne, comme les tricétones et les éthers isotronisés, une coloration jaune d'or avec les alcalis ou les sels basiques.

Analyses.

Combustions :

I.	0,3744	ont donné	0,6850	CO_2	et	0,1751	H_2O
II.	0,3037		0,5541			0,1385	
III.	0,3516		0,6470			0,1648	

On en déduit :

	I.	II.	III.
C 0/0.....	49.9	49.7	50.1
H 0/0.....	5.2	5.07	5.2

Azote :

I.	0,3955	ont donné	0,046989	d'azote	soit	0,0 11.88
II.	0,3451		0,040653			11.78

Ces chiffres correspondent à un corps dont la molécule brute serait la somme de 1 molécule de cyanacétate et 1 molécule d'acétylcyanacétate de méthyle



On calcule, en effet, pour cette molécule

C 0 0.....	50.00
H 0 0.....	5.00
Az 0 0.....	11.66

le poids moléculaire de ce corps est 240. Or, une détermination

cryoscopique dans l'acide acétique a donné pour un abaissement :

$$\begin{array}{ll} C = 0^{\circ}, 26 & M = 244 \\ C = 0^{\circ}, 36 & M = 237 \end{array}$$

J'appellerai provisoirement ce corps *acétylbicyanacétate de méthyle*; il fond à 101° ; chauffé sur la lame de platine, il dégage des vapeurs suffocantes.

En solution dans l'eau ou dans l'alcool, il donne avec une trace d'alcali une belle coloration jaune d'or. Cette coloration est d'ailleurs très instable et disparaît au bout de quelques heures à froid, immédiatement si l'on chauffe. L'acétylbicyanacétate de méthyle se comporte comme un acide très faible, ne décomposant pas les carbonates. Une basicité peut être titrée à la phénolphtaléine en solution alcoolique; l'apparition de la coloration rose se distingue nettement de la coloration jaune produite par les premières gouttes de potasse. Le virage disparaît lentement à froid, rapidement au bain-marie, en même temps qu'il se précipite le sel de potasse d'un nouvel acide fondant à 240° .

Dérivé éthylique. — Le cyanacétate d'éthyle sodé et le chlorure d'acétyle ont donné de même un composé cristallisé, présentant les mêmes réactions caractéristiques et répondant également par sa formule à l'addition de 1 molécule d'acétylcyanacétate et de 1 molécule de cyanacétate d'éthyle.

Analyses.

I.	0,4167	ont donné	0,2311	d'eau et	0,8203	d'acide carbonique
II.	0,3173		0,203		0,6797	
III.	0,2640		0,028165	d'azote		
IV.	0,2975		0,031856			

On en déduit :

	Trouvé.				Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	
C 0/0.....	53.68	53.4	"	"	53.7
H 0/0.....	6.16	6.4	"	"	5.97
Az 0/0.....	"	"	10.67	10.70	10.45

On peut de même appeler ce corps *acétylbicyanacétate d'éthyle*; il fond à 83° , est plus soluble dans l'éther et moins soluble dans l'eau que son homologue inférieur. Une basicité se titre à la phénolphtaléine en solution alcoolique et il se précipite au bout d'un certain temps avec la potasse un nouveau sel de potassium.

L'acétylbicyanacétate d'éthyle se dépose de sa solution alcoolique en larges tables clinorhombiques à six pans; les faces observées sont p (très développée), m et a_1 .

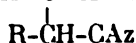
$$pm = 96^\circ, 30', \quad mm = 122^\circ, 45', \quad pa_1 = 49^\circ, 20'.$$

Constitution. — Si l'on assimile l'éther cyanacétique à un nitrile alcoolique, on est conduit à rapprocher ces corps nouveaux des dérivés obtenus par M. Bürens (1).

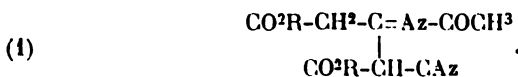
En faisant agir le sodium sur un nitrile en solution dans l'éther, on obtient un dérivé sodé d'un binitrile qui aurait pour constitution $R-CH^2-C \equiv AzNa$, d'après M. von Meyer (2), ou $R-CH^2-C \equiv AzH$, d'après MM. Hanriot et Bouveault (3),



Ces dérivés sodés, traités par les chlorures d'acides ont donné à M. Bürens des dérivés mono et diacylés. Le chlorure d'acétyle, en particulier, donnerait, en admettant la formule de v. Meyer, $R-CH^2-C \equiv Az-COCH^3$



Par analogie, on serait conduit à attribuer aux composés que je viens de décrire la formule



Mais ceux-ci ne présentent aucune analogie de propriété avec les dérivés de M. Bürens, dans lesquels, en particulier, l'action de la potasse remplace $\equiv Az-COCH^3$ par $\equiv O$. L'action du sodium sur l'éther cyanacétique est d'ailleurs toute différente de celle sur les nitriles, comme l'ont montré les synthèses de M. Haller et de M. Henry.

Au contraire, M. Claisen (4), dans la synthèse de l'éther acétylpyruvique au moyen de l'acétone, de l'éther oxalique et du sodium, signale la formation en quantité notable d'une combinaison qu'il considère comme formée de 1 molécule d'éther acétylpyruvique et de 1 molécule d'acide acétylpyruvique.

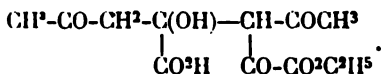
(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 47, p. 114; 1893.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 38, p. 337; 1888.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 4, p. 548; 1880.

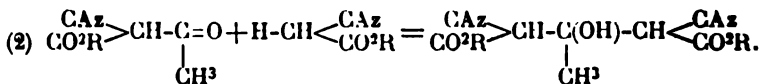
(4) *Ber.*, t. 22, p. 3271; 1880.

· Il explique la formation de ce corps par une aldolisation entre ces 2 molécules et lui attribue la formule

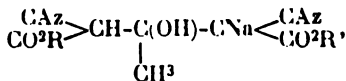


Ce composé présente les plus grandes analogies avec ceux que je viens de signaler (coloration jaune instable avec les alcalis, condensation par les alcalis avec perte d'eau, etc.).

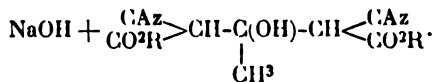
En adoptant la même explication, je considérerai ces éthers acétylbicyanacétiques comme résultant d'une aldolisation entre l'oxygène cétonique de l'acétylcyanacétate et l'hydrogène acide du cyanacétate



On est amené à la même formule si l'on considère l'éther acétyl-
cyanacétique comme pouvant exister sous la forme énolique
 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^+\text{R} \end{smallmatrix}$; il doit alors se comporter vis-à-vis du
cyanacétate sodé comme les éthers cinnamique, fumarique vis-à-vis
du malonate d'éthyle sodé (1) et du cyanacétate d'éthyle sodé (2).
Le sodium doit venir occuper la position α la plus voisine des
radicaux négatifs, tandis que le radical de l'éther cyanacétique
sodé vient s'attacher au carbone β



l'action de l'eau donne ensuite



J'adopterai donc cette dernière formule (2) pour représenter la constitution des corps que j'ai décrits, jusqu'à ce qu'une étude plus approfondie des conditions nécessaires à leur formation et des produits de leur dédoublement m'ait permis d'établir leur formule sur des faits plus précis.

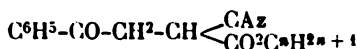
(Travail fait au laboratoire de M. Haller, à l'Institut chimique de Nancy.)

(1) MICHAEL, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 35, p. 349. — AUWERS, *Berr.*, t. 24, p. 307.

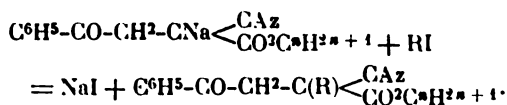
(2) MULLER, *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 4, p. 537; 1894.

**N° 440. — Sur quelques acides cyanés nouveaux ;
par M. T. KLOBB.**

Dans les éthers phénacylcyanacétiques

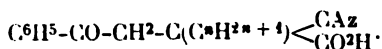


dérivés dont j'ai indiqué précédemment le mode de formation, il existe un atome d'hydrogène, celui du groupe CH, qui s'échange facilement contre du métal alcalin. Les dérivés sodés qui prennent naissance dans ces conditions sont trop instables pour être isolés, mais leur existence est mise hors de doute par plusieurs réactions. Par exemple, ils font la double décomposition avec les iodures alcooliques et avec le chlorure de benzyle; suivant l'équation



J'ai signalé déjà un certain nombre de ces dérivés de substitution, notamment le méthylphénacylcyanacétate de méthyle, l'éthylphénacylcyanacétate d'éthyle et le benzylphénacylcyanacétate de méthyle (1). Dans la présente communication, j'étudierai l'action de la potasse sur ces éthers.

Traités par les alcalis à froid, ils sont saponifiés régulièrement; de là un moyen d'obtenir tous les acides de la formule



J'ai préparé les trois premiers termes de cette série homologue.

Acide éthylphénacylcyanacétique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}_2\text{-C(C}^2\text{H}^5) \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$

— 5 grammes d'éthylphénacylcyanacétate d'éthyle sont dissous dans une petite quantité d'alcool froid et additionnés de la quantité théorique de potasse alcoolique. Le produit de la réaction, immédiatement étendu de 500 grammes d'eau, est acidulé par l'acide sulfurique au cinquième; il se produit un abondant précipité, très

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 421, p. 463; *Ann. Chim. Phys.*, 1896, 7^e série, t. 8.

blanc, qui cristallise rapidement au sein de son eau-mère. Après quelques heures de repos, on essore, on lave à l'eau froide et on purifie l'acide brut par dissolution à chaud dans l'acide acétique cristallisable. Par refroidissement, ce dissolvant abandonne le nouvel acide sous forme d'aiguilles prismatiques.

Analyse.

I. Substance.....	0,2445 ^{gr}
CO ²	0,6020
H ² O.....	0,1382
II. Substance.....	0,2731
CO ²	0,6725
H ² O.....	0,1474
III. Substance.....	0,3979
AzH ³	0,02849

d'où en centièmes :

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
C.....	67.14	67.15	"	67.53
H.....	6.27	5.99	"	5.62
Az.....	"	"	5.89	6.06

Propriétés. — L'acide éthylphénylacétylacétique fond à 193°. Insoluble dans l'eau froide, le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, il se dissout mieux dans l'alcool. On le purifie le mieux par l'acide acétique cristallisable ou le xylène. Chauffé, il fond en un liquide violet améthyste, se sublime, et la majeure partie de l'acide se dépose sous la forme d'un liquide rouge violacé sur les parois du tube.

Les sels de *sodium* et de *baryum* s'obtiennent en saturant l'acide en suspension dans l'eau bouillante par les carbonates correspondants. Leurs solutions aqueuses, évaporées lentement sous cloche, ne cristallisent pas, mais se dessèchent en laissant des vernis transparents solubles dans l'alcool. Ces solutions ont une saveur amère.

Le sel d'argent $C^6H^5\text{-CO-CH}^2\text{-C(C}^2\text{H}^5\text{)} < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{Ag} \end{smallmatrix}$ se prépare en précipitant à froid une solution assez concentrée de sel de sodium par une quantité équivalente de nitrate d'argent (le précipité se redissout dans un excès de sel alcalin). On essore, on lave le précipité avec très peu d'eau froide et on le fait recristalliser

dans l'eau à 60°. Les cristaux à peine colorés qui se déposent sont séchés par exposition à froid sur l'acide sulfurique.

Analyse.

0^{gr}, 1434 de sel ont donné :

Ag..... 0^{gr}, 0452

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ag.....	31.52	31.95

Poudre cristalline nacrée, un peu soluble dans l'eau froide, décomposée par l'eau à 100° en noircissant.

Acide méthylphénacylcyanacétique $C^6H^3-CO-CH^2-C(CH^3)<\begin{smallmatrix} CAz \\ CO^2H \end{smallmatrix}$.

— Du méthylphénacylcyanacétate de méthyle est dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool froid et additionné de la quantité théorique de potasse alcoolique. La solution, qui doit être limpide, est étendue de beaucoup d'eau, acidulée par l'acide sulfurique et épuisée à l'éther. Par évaporation, l'éther abandonne des cristaux impurs et un peu colorés. On redissout le produit brut dans l'eau bouillante ; par le refroidissement, la majeure partie de l'acide se précipite sous forme d'une poudre légère, sans apparence cristalline et un peu colorée en rose. La purification est encore plus parfaite avec l'acide acétique cristallisable, du sein duquel le nouvel acide se sépare en aiguilles ou en feuillets nacrés incolores.

Analyse.

Substance.....	0 ^{gr} , 3461
AzH ³	0, 026818

d'où en centièmes :

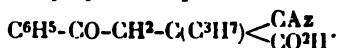
	Trouvé.	Théorie.
Az.....	6.39	6.45

Il est nécessaire d'opérer à froid lorsqu'on procède à la saponification. Dans un essai où l'on avait chauffé à 60° environ, pour faciliter la dissolution du méthylphénacylcyanacétate de méthyle, il s'est produit un acide différent, beaucoup moins soluble dans l'eau, bleuisant à l'air au moment de sa précipitation et qui, repris par l'acide acétique, ne cristallisait pas. Je n'ai pas réussi à purifier suffisamment ce produit en vue d'en faire l'analyse.

Propriétés. — Cristaux blancs, de saveur amère, très solubles dans l'eau bouillante ; la solution aqueuse, saturée à l'ébullition, se prend en masse par le refroidissement. Peu soluble dans le benzène

et le chloroforme, cet acide est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique. Le xylène le dissout à chaud et le laisse déposer presque entièrement par refroidissement. Il fond à 172° en se colorant en violet.

Acide propylphénacylcyanacétique



— J'ai d'abord préparé le propylphénacylcyanacétate d'éthyle. A 9^{rr},24 d'éther phénacylcyanacétique, dissous dans un peu d'alcool absolu, on a ajouté 0^{rr},92 de sodium en dissolution dans 40 à 50 grammes du même alcool, puis 6^{rr},80 d'iodure de propyle normal. Après deux heures d'ébullition au réfrigérant à reflux, le mélange ne bleuisant plus le tournesol, on a chassé l'alcool par distillation, repris le résidu par l'eau et agité avec de l'éther qui se charge du nouveau dérivé. Celui-ci se dépose du sein de sa solution éthérée sous forme d'un sirop brun qui cristallise confusément au bout d'une quinzaine de jours.

Sans purifier davantage cet éther, on l'a dissous dans l'alcool froid, on a ajouté la quantité théorique de potasse alcoolique, étendu d'eau, puis on a saturé d'acide sulfurique et épuisé à l'éther. L'éther abandonne par évaporation des cristaux impurs et colorés, qu'on a repris par l'acide acétique cristallisable bouillant. Après deux cristallisations, on a obtenu des aiguilles tout à fait blanches.

Analyse.

Substance	0 ^{rr} ,3814
AzH ³	0,026175

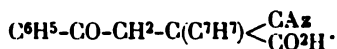
d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az	5.64	5.71

Propriétés. — Aiguilles d'une saveur amère, fusibles à 188-189° en un liquide violet, insolubles dans le benzène, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, se dissolvant aussi dans le xylène bouillant. Très semblable à l'acide éthylphénacylcyanacétique, cet acide s'en distingue par une plus grande solubilité dans l'éther et dans l'eau.

On voit que les points de fusion ne suivent pas une marche ascendante régulière lorsqu'on s'élève dans la série homologue :

	Point de fusion.
Acide méthylphénacylcyanacétique	172°
— éthylphénacylcyanacétique	193
— propylphénacylcyanacétique	189

Acide benzylphénacylcyanacétique

— A première vue, la saponification du benzylphénacylcyanacétate de méthyle paraît difficile à réaliser. En effet, cet éther est insoluble dans l'alcool froid ; on ne peut donc pas le traiter comme les précédents. D'autre part, si l'on chauffe, l'action de la potasse est trop énergique et on observe presque aussitôt un dégagement d'ammoniaque ; nous reviendrons tout à l'heure sur cette réaction secondaire qu'il faut éviter. J'ai réussi à tourner la difficulté en employant un autre dissolvant.

On dissout du benzylphénacylcyanacétate de méthyle dans une quantité suffisante d'acétone, puis, après avoir ajouté un peu de potasse alcoolique, on étend d'eau, on acidule à l'acide sulfurique et l'on extrait à l'éther. Il reste, après évaporation de ce dernier, un sirop qui cristallise au bout de vingt-quatre heures ; ces cristaux sont purifiés par le xylène ou l'acide acétique cristallisable.

Analyse.

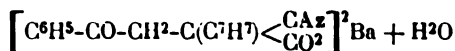
Substance	0 ^{gr} ,4306
AzH ³	0,02485

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az	4.74	4.77

Propriétés. — Par refroidissement de sa solution saturée à chaud dans le xylène, cet acide se précipite en longues aiguilles courbes formant un épais feutrage qui retient beaucoup d'hydrocarbure. Il est peu soluble dans le xylène froid. Du sein de l'acide acétique, il se dépose en faisceaux prismatiques assez volumineux. Insoluble dans l'eau, le benzène et la ligroïne, il se dissout bien dans l'alcool, l'éther et l'acétone. Il fond à 178° ; sa saveur est très amère.

J'ai préparé un *scl de baryum*



en neutralisant par du carbonate de baryum une solution bouillante de l'acide dans l'alcool aqueux. La liqueur refroidie laisse déposer

des mamelons blancs composés de fines aiguilles groupées autour d'un centre. On les a analysés après dessiccation à l'air libre.

Analyse.

I. 0^{gr},2192 de sel ont perdu à 100° :

H²O..... 0^{gr},0056

II. 0^{gr},2182 de sel ont donné :

SO⁴Ba..... 0^{gr},0678

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H ² O.....	2.55	2.43
Ba.....	18.26	18.53

Ce sel est soluble dans l'eau.

Action de la potasse sur les acides $C^6H^5-CO-CH^2-C(R)<\begin{smallmatrix} CAz \\ CO^2H \end{smallmatrix}$.

— Bouillis avec un excès d'alcali, ces acides se décomposent avec dégagement d'ammoniaque. En acidulant le produit de la réaction et en extrayant à l'éther, on obtient des acides exempts d'azote dont l'étude fera l'objet d'une prochaine communication.

On n'observe pas ici cette transformation en matière colorante bleue que j'ai signalée (1) à propos de l'action de la potasse sur l'acide phénacylecyanacétique $C^6H^5-CO-CH^2-CH<\begin{smallmatrix} CAz \\ CO^2H \end{smallmatrix}$.

N° 141. — Note sur l'anéthol; par M. Edouard GRIMAU.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'anéthol. — On admet que l'anéthol fixe 1 molécule de gaz chlorhydrique pour donner une combinaison $C^{10}H^{10}O^2.HCl$, en se basant sur une expérience de Cahours, qui a constaté que l'anéthol placé dans une cloche pleine de gaz chlorhydrique et renversée sur le mercure absorbe 24 0/0 de gaz chlorhydrique (2). Mais Cahours ne s'est pas occupé d'isoler le corps formé, n'en a donné aucune description, et rien ne prouve que l'absorption du gaz chlorhydrique soit due à une combinaison de ce corps avec l'anéthol.

J'ai essayé en vain d'isoler une combinaison définie. A cet effet, j'ai fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'anéthol,

(1) *Loc. cit.*

(2) CAHOURS, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 14, p. 277; 1813.

jusqu'à refus. Dans deux expériences, on a observé une fois une absorption de 20 0/0, une autre fois une absorption de 18 0/0, mais, dans les deux cas, la masse gommeuse obtenue répand d'abondantes vapeurs de gaz chlorhydrique, qui parait s'y trouver en grande partie à l'état de dissolution. Lavée avec une solution faible de potasse, cette masse a laissé un résidu gommeux, ne renfermant plus que 8,6 0/0 de chlore, au lieu de 19 qu'exigerait la formule de la combinaison $C^{10}H^{10}O^2.HCl$.

Cette masse gommeuse, après deux années, ne présente aucune trace de cristallisation ; soumise à la distillation sèche, elle donne du gaz chlorhydrique et, au-dessus de 350° , il distille une substance visqueuse qui présente les caractères du corps décrit par Kraut sous le nom d'isanéthol.

Il parait donc se former d'abord par l'action du gaz chlorhydrique un polymère de l'anéthol, l'isanéthol, qui fixe une certaine quantité de gaz chlorhydrique.

En opérant un peu autrement, on obtient un autre polymère de l'anéthol, le métanéthol solide. On sature dans une cornue de l'anéthol avec du gaz chlorhydrique, et on distille brutalement, en arrêtant la distillation quand apparaissent les phénomènes de la destruction pyrogénée. Le produit distillé, abandonné à une température de 8 à 10° , se prend en vingt-quatre heures en une masse de cristaux que surnage un liquide visqueux que l'on sépare par décantation. Les cristaux, purifiés par un lavage à l'éther, sont repris par l'alcool bouillant, d'où ils se séparent en fines aiguilles, fusibles à 132° . Ce corps présente tous les caractères du métanéthol solide ; quant à la matière huileuse, elle parait être de l'isanéthol.

Point de fusion de l'anéthol. — L'anéthol maintenu longtemps en fusion perd peu à peu la propriété de cristalliser, comme l'ont vu Théodore de Saussure et Cahours. Cela vient de ce que, par l'action de la chaleur, l'anéthol donne des polymères liquides. En effet, si on le maintient quelque temps à 100° , ou mieux si on le fait bouillir au réfrigérant ascendant, on constate que son point de fusion baisse rapidement et, à la distillation, on obtient des produits liquides d'un point d'ébullition beaucoup plus élevé que celui de l'anéthol.

L'anéthol pur, après une distillation, peut donc renfermer des traces de produits liquides qui abaissent son point de fusion. Cahours avait indiqué 18° . Par compression du produit distillé, on l'obtient avec le point de fusion de 21 à $21^{\circ},5$. Mais si on le fait cristalliser dans le pétrole léger, on constate que son point de fusion s'élève jusqu'à $22^{\circ},3-22^{\circ},5$.

N° 112. — Propriétés des fuchsines ; leur oxydation par le peroxyde de plomb ; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Dans le but d'expliquer la décoloration lente du « bleu patenté » par les alcalis caustiques, et sa recoloration progressive en présence d'un léger excès d'acide, M. Rosenstiehl a imaginé de considérer ce corps comme un éther, dont la saponification se rapprocherait de celle des éthers de la série grasse. J'ai montré expérimentalement que le « bleu patenté » ne renferme pas de radical acide uni au carbone méthanique, et n'est donc pas un éther (1).

C'est alors que j'ai cherché à expliquer le passage de la matière colorante à son dérivé incolore, en étudiant parallèlement sur les deux corps certaines réactions, qui ont soulevé récemment des objections de la part de M. Rosenstiehl (2). Avant d'y répondre, je rectifierai quelques points de sa note, où me sont attribuées des idées, auxquelles je suis absolument étranger.

Les réactions que j'ai décrites, et en particulier la transformation en tétra-éthylbenzidine du bleu décoloré par la soude, n'ont jamais été données par moi « comme caractéristiques des matières colorantes, solides aux alcalis, appartenant à la classe des fuchsines. » Je me suis borné à constater que le bleu décoloré par la soude se transforme avec la plus grande facilité en tétraéthylbenzidine, quand on l'oxyde par PbO_2 et l'acide acétique, tandis que le bleu patenté lui-même ne donne pas, dans les mêmes conditions, de benzidine alcoylée.

Je n'ai jamais comparé, en tant que matières colorantes, le bleu d'hydrol, si fugace qu'on ne peut l'utiliser comme colorant, et le « bleu patenté » dont chacun connaît les remarquables qualités. J'ai simplement montré les analogies que présente le processus de transformation du tétraméthyldiamidobenzhydrol et du bleu décoloré par la soude, quand on les oxyde par le bioxyde de plomb et l'acide acétique.

Précipitation des bases des fuchsines par les alcalis.

D'après M. Rosenstiehl, quand on précipite les fuchsines alcoylées par l'ammoniaque, le précipité que l'on obtient est un mélange de carbinol et de fuchsine entraînée dans la précipitation et se trouve coloré. En fait, il est facile de vérifier, qu'en traitant à froid par

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 307.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 323.

un excès d'ammoniaque des solutions de fuchsine, de violet hexaméthylé et de vert malachite, c'est-à-dire les trois types de colorants de cette classe, ces solutions se décolorent complètement en peu de temps, et que les bases précipitées sont parfaitement incolores.

Dans les mêmes conditions, la base du vert malachite métahydroxylé est au contraire colorée en vert foncé. On ne sait trop pourquoi ce carbinol ferait exception à la règle et ne serait pas précipité par l'ammoniaque intégralement et à l'état de pureté.

Du reste, pour lever complètement l'objection j'ai employé la soude caustique, au lieu de l'ammoniaque : le résultat est le même. Je maintiens donc que le corps $\text{H-OC} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{ONa (3)} \\ \searrow [\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)_2]_2 \end{smallmatrix}$ est coloré de sa nature.

*Oxydation des fuchsines par le peroxyde de plomb
et l'acide acétique.*

Quand on oxyde la diméthylaniline ou le tétraméthyldiamidobenzhydrol, dissous dans la quantité théorique d'acide chlorhydrique, au moyen de PbO_2 et de l'acide acétique, la réaction se présente sous un aspect très caractéristique.

La liqueur devient jaune orangé, puis verte par addition d'acétate de soude, et colore la soie en un vert-pré éphémère. En chauffant, on voit la liqueur se décolorer et la benzidine alcoylée se précipiter.

Dans ces deux cas très simples, l'oxydation donne naissance, à côté de la benzidine alcoylée, à une molécule d'eau et en plus, dans le second, à une molécule d'acide carbonique ; les quantités de PbO_2 employées sont une et deux molécules.

L'oxydation des fuchsines présente de tout autres caractères, à l'exception toutefois du « bleu patenté » décoloré par la soude. Les produits de l'oxydation sont plus compliqués, et les quantités de PbO_2 , qu'il faut mettre en jeu, pour arriver à la benzidine, beaucoup plus grandes.

Vert malachite. — Cette couleur se transforme d'abord en une ou plusieurs matières colorantes bleu-vert, teignant la soie en gros bleu. Avec quatre molécules de PbO_2 , la nuance bleue semble avoir atteint son maximum.

Au delà, il commence à se former de la benzidine alcoylée. La disparition du vert est complète quand on a employé huit molécules de bioxyde de plomb. La liqueur filtrée à ce moment est

jaune orange : traitée par l'acétate de soude, elle devient verte : la soie s'y teint en vert pré, etc.

Vert Helvétie. — C'est le vert malachite sulfoné en para. Il se comporte absolument comme le précédent, sous l'action de quatre et huit molécules de bioxyde de plomb.

Vert malachite métahydroxylé. — Ce vert teint la soie en un vert très jaune. Quatre molécules de PbO^2 le changent en un colorant donnant sur soie un gros vert jaunâtre. En général l'oxydation ménagée des fuchsines donne des couleurs rabattues, c'est-à-dire renfermant du noir et teignant en nuances plus foncées que les couleurs primitives. Avec huit molécules de PbO^2 , la transformation en benzidine alcoylée est complète.

Bleu patenté. — C'est le dérivé disulfoné du vert malachite métahydroxylé. Jusqu'à quatre molécules de PbO^2 , l'oxydation fournit un gros bleu ; au delà, la liqueur se colore en jaune-brun. Avec six molécules la transformation est complète. Il n'y a plus de matière colorante bleue, mais il ne s'est pas formé de benzidine alcoylée.

Bleu patenté décoloré par la soude. — A la solution alcaline d'une molécule de bleu, on ajoute une molécule de PbO^2 , puis de l'acide acétique.

La transformation en benzidine alcoylée (se traduisant par la coloration jaune orange de la liqueur, etc.), est immédiate et s'effectue sans intermédiaire (1).

J'ai étendu ces essais au violet cristallisé, ou parafuchsine hexaméthylée, et à la fuchsine.

Violet cristallisé. — Jusqu'à quatre molécules de PbO^2 l'oxydation donne un violet avec du rabat. Ce n'est qu'au delà que la tétraméthylbenzidine semble se former ; la transformation complète exige huit molécules.

Fuchsine. — Avec trois molécules d'oxydant la fuchsine donne un colorant teignant la soie en grenat. Toute la fuchsine a disparu quand on a employé six molécules et on constate la formation de benzidine. Le phénomène présente les mêmes apparences que dans les cas précédents, où se produisait une benzidine tétraalcoylée : la liqueur se colore en jaune, et devient verte par l'addition d'acétate de soude. Ce vert tourne finalement au bleu, et la teinture de la soie donne un bleu aussi fugace que le vert-pré des benzidines

(1) On peut dans cet essai remplacer PbO^2 par MnO^2 .

alcoylées ; ces caractères de la benzidine avaient déjà été observés par M. Ch. Lauth (1).

En résumé, parmi tous les corps que je viens d'étudier, seuls le « bleu patenté » et son dérivé incolore (par action de la soude) se comportent d'une manière bien spéciale. Quelle que soit la quantité d'oxydant employé, le premier ne donne pas de benzidine alcoylée. Au contraire et avec une seule molécule de PbO_2 , le second en donne immédiatement, et sans passer par des colorants intermédiaires ; la liqueur se colore directement en jaune, comme dans le cas de la diméthylaniline et du tétraméthylidiamidobenzhydrol, et la scission de la molécule doit se faire aussi très simplement.

C'est ce qui distingue le « bleu patenté » et son dérivé incolore des autres fuchsines étudiées. L'oxydation transforme d'abord celles-ci en de nouvelles matières colorantes, et doit porter sur les hydrogènes d'un des groupes benzéniques, voisins du carbone méthanique : cette première phase exige des quantités déjà considérables de PbO_2 , quatre molécules généralement. On n'arrive finalement à la benzidine alcoylée ou non, qu'en employant le double de ce chiffre, et en détruisant probablement le noyau benzénique sur lequel a porté le premier effort de l'oxydation.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 113. — Action de la phénylhydrazine sur l'acide gallique et sur l'acide dibromogallique ; par M. Alexandre BIÉTRIX.

Nous avons obtenu deux combinaisons cristallisées de l'acide gallique avec la phénylhydrazine ; l'une résulte de l'union de 1 molécule d'acide à 1 molécule de base ; l'autre, de 1 molécule d'acide avec 4 molécules de phénylhydrazine. L'acide dibromogallique a donné des résultats semblables.

Ces divers composés ont été isolés et purifiés de la façon suivante :

A. *Acide gallique*. — A une solution concentrée d'acide gallique (1 molécule) dans l'alcool méthylique, on ajoute une solution également concentrée de phénylhydrazine dans le même alcool. Le mélange se trouble par addition d'éther à 65° et ne tarde pas à laisser déposer une abondante cristallisation du composé monophénylhydrazinique. Le composé avec 4 molécules de base reste dans le liquide mère.

On lave les cristaux à l'éther fort à plusieurs reprises pour en-

(1) CH. LAUTH, *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. 5, p. 62.

lever l'excès de phénylhydrazine. On les dissout dans une faible quantité d'alcool méthylique bouillant qui les abandonne magnifiquement cristallisés par refroidissement. On les dessèche sur une aire en plâtre à basse température.

Le corps ainsi obtenu cristallise en petits prismes parfaitement blancs, très solubles dans l'eau et surtout dans les alcools méthylique et éthylique. Ils sont beaucoup moins solubles dans l'éther et insolubles dans le chloroforme.

Ce corps ne fond pas sans décomposition. Il se détruit en se charbonnant vers 138-139°.

Ses solutions donnent, avec le perchlorure de fer, la coloration bleue caractéristique des phénols. Les groupes phénoliques restent donc libres ; la molécule de phénylhydrazine s'est soudée au carboxyle, ce qui était facile à prévoir. D'ailleurs, le corps n'est plus acide au tournesol. Le dosage de l'azote dans la substance purifiée et séchée à 100° confirme sa nature :

Dosage de l'azote.

Matière.....	0gr, 207
Azote recueilli.....	27 ^{ce}
Pression.....	745 ^{mm}
Température.....	17°

ou en centièmes :

		Calculé pour C ⁶ H ₅ . OH. ²
	Trouvé.	10. AzH. AzH. C ⁶ H ₅ .
Azote.....	10.36	10.76

Le mélange éthéro-alcoolique dont on a séparé par filtration le composé précédent, abandonné à lui-même pendant quelques jours, laisse déposer un nouveau corps cristallisé, différent du premier par son action nulle sur le perchlorure de fer. Mais on n'obtient dans ces conditions qu'une faible quantité du produit, car il est beaucoup plus soluble dans l'éther que le précédent. L'addition de chloroforme au mélange provoque immédiatement une abondante cristallisation, en même temps que le liquide s'échauffe légèrement. Les premiers cristaux recueillis colorent encore légèrement le perchlorure de fer en bleu, parce qu'ils renferment des traces du premier composé resté en dissolution dans le mélange d'éther et d'alcool. En fractionnant les cristallisations, on arrive rapidement à séparer les deux corps, et on obtient finalement une combinaison qui ne réagit plus sur le perchlorure de fer.

Ce nouveau composé se présente sous forme d'aiguilles fines, brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et insolubles dans le chloroforme. Elles résistent mieux à l'action de la chaleur que la première combinaison et ne commencent à se décomposer qu'à la température de 185°, sans subir de fusion véritable.

L'absence de réaction avec le perchlorure de fer nous a conduit à supposer que les fonctions phénoliques de la molécule gallique devaient être saturées par la phénylhydrazine. Le dosage de l'azote est venu confirmer cette hypothèse.

Dosage de l'azote.

Matière.....	0 ^{gr} , 160
Azote.....	27 ^{cc}
Pression.....	749 ^{mm}
Température.....	16°

ou en centièmes :

		Calculé pour (AzH. AzHC [°] H [°]) ₂
	• Trouvé.	C [°] H [°] ≡ CO. AzH. AzHC [°] H [°]
Az.....	28.01	26.1

Ces deux composés d'acide gallique et de phénylhydrazine s'al-tèrent assez rapidement sous l'influence de la lumière.

B. *Acide dibromogallique.* — L'acide dibromogallique donne avec la phénylhydrazine des combinaisons semblables à celles obtenues avec l'acide gallique. On les a préparées de la même manière.

Un mélange de 1 molécule d'acide dibromogallique et 4 molécules de phénylhydrazine, dissous dans l'alcool méthylique, a été traité par l'éther à 65°. Le composé monobasique s'est aussitôt déposé à l'état cristallin ; le composé tétrabasique, resté dans le liquide mère, en a été précipité par le chloroforme.

Le composé monophénylhydrazinique cristallise en prismes solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Il fond en se décomposant à 160°. Il est donc beaucoup plus stable que la plupart des dérivés de l'acide dibromogallique, qui se décomposent généralement vers 90° avec départ d'acide carbonique et, souvent, de brome.

Avec le perchlorure de fer, il donne la coloration bleue caractéristique des phénols. Nous lui avons attribué la constitution du composé correspondant de l'acide gallique.

Cette formule a été vérifiée par les dosages du brome et de l'azote :

I. *Dosage du brome.*

Matière	0 ^{gr} ,2095
Bromure d'argent.....	0,188
Brome.....	0,07978

II. *Dosage de l'azote.*

Matière	0 ^{gr} ,2775
Azote.....	17 ^{cc} ,2
Pression.....	747 ^{mm}
Température.....	15°

où en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour (OH) ² C ⁶ Br ² ≡ CO.AzH.AzHC ⁶ H ⁵
	I.	II.	
Azote.....	7.06	"	6.69
Brome.....	"	38.08	38.27

Le dérivé tétraphénylhydrazinique, isolé du précédent par cristallisations fractionnées, se présente sous forme de lamelles soyeuses, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, insolubles dans le chloroforme. Il se décompose au delà de 200° sans fusion véritable. Il ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer.

Les dosages du brome et de l'azote ont prouvé la constitution tétrabasique du composé.

Dosage du brome.

Matière	0 ^{gr} ,436
Bromure d'argent.....	0,2405
Brome.....	0,1023

Dosage de l'azote.

Matière	0 ^{gr} ,175
Azote.....	26 ^{cc}
Pression.....	749 ^{mm}
Température.....	17°

où en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour (AzH.AzHC ⁶ H ⁵) ² C ⁶ Br ² ≡ CO.AzH.AzHC ⁶ H ⁵
	I.	II.	
Azote.....	16.6	"	16.27
Brome.....	"	23.46	23.25

(Ce travail a été fait au laboratoire de M. Cazenouve,
à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 114. — Argine. Arginine ; par M. Atanasio QUIROGA.

On trouve entre les 20° et 25° de latitude Sud, dans la zone qui correspond au Paraguay est de la République Argentine et ouest du Brésil, des arbres qui font partie de la famille des laurinéas, et que les indigènes appellent *viraró-mi* (1).

L'un d'eux, que j'appelle ARGINE, pour le distinguer des autres *viraró-mi* est d'une belle prestance, croit dans les terrains élevés, fertiles, à sol ferrugineux et un peu calcaire. La tige est droite, cylindrique, grisâtre avec des taches blanchâtres ; il a 6 à 18 mètres de hauteur et de 0^m,80 à 1^m,60 de diamètre. Les rameaux sont di et trichotomes, verruqueux, leur aspect ressemble à la tige, mais la couleur est plus claire et verdâtre au fur et à mesure qu'on s'approche des extrémités de la tige. Les feuilles sont d'une couleur vert brunâtre à la partie supérieure et plus claire à la partie inférieure : desséchées, elles sont d'autant plus rougeâtres que la feuille est plus jeune ; les pédoncules mesurent de 9 à 12 millimètres de longueur et les feuilles 45 à 84 pour 14 à 28 millimètres de large ; les bords sont entiers et s'anastomosent avec les nervures dans l'insertion du pédoncule. Dans la partie centrale et longitudinale, on voit, surtout quand la feuille est sèche, comme trois nervures : celles du milieu libres et celles des côtés unies aux secondaires en formant un angle de 45° ; elles sont généralement opposées, simples quelquefois avec des embranchements très courts, plus ou moins compliqués, aboutissent à la nervure périphérique, de laquelle se détachent d'autres nervures secondaires qui, ramifiées ou non, s'interposent aux nervures intérieures et s'anastomosent avec les latérales. Les nervures secondaires ne sont pas parallèles entre elles ; dans certains cas, on voit une nervure secondaire, de celles qui touchent à la périphérie, se séparer en deux branches opposées plus ou moins divisées, ayant une direction contraire et parallèle à la nervure. L'écorce est de couleur brun jaunâtre à l'extérieur et orange à l'intérieur. On distingue avec facilité la zone brunâtre, de peu d'épaisseur, de la zone couleur orange (2).

Les différentes parties de cet arbre renferment un alcaloïde qui

(1) Ce nom est donné par les Indiens aux diverses espèces de bois et d'écorces amères.

(2) Aux diverses époques où l'on a fait des expéditions, cette plante n'avait ni fruits, ni fleurs ; c'est pour cette raison qu'on n'a pas pu faire la classification botanique.

peut être séparé en suivant soigneusement une des méthodes classiques.

On traite la poudre de l'arbre avec de l'eau distillée, magnésie ou hydrate de chaux, et après dessiccation, on épuise avec l'éther ou l'éther de pétrole bouillant. Après la distillation de ces dissolvants, on obtient un résidu cristallin, facile à purifier, et qui contient la plus grande partie de l'aloïde que j'ai appelé **ARGININE**. On peut préparer cette substance dans des meilleures conditions en employant le kérosène purifié et bouillant. On traite ensuite le résidu de la distillation avec l'eau légèrement acidulée. La solution aqueuse est lavée avec de l'éther, on précipite par l'ammoniaque et on fait cristalliser le produit dans l'alcool ou dans l'éther.

L'**ARGININE** a la forme de cristaux prismatiques, inaltérables à l'air sec et à la lumière, inodores et à saveur amère; avec de la chaux sodée, elle dégage de l'ammoniaque; en faisant la même opération avec un petit morceau de sodium, on obtient du cyanure sodique; elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme ou le benzène, peu soluble dans l'éther, éther de pétrole ou dans l'eau distillée. La solution aqueuse, légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique et examinée par petites portions sur des verres de montre, présente les réactions suivantes :

Brome (vapeurs). — Précipité blanc micro-cristallin, soluble dans l'eau; si, à cette solution, on ajoute le réactif de Mayer, il se produit un autre précipité blanc cristallin, légèrement verdâtre, qui devient orange avec le chlorure aurique. Ce réactif se réduit et il se dépose de l'or métallique.

Iode (solide). — Les cristaux d'iode se recouvrent d'une couche vert brillant qui devient brun.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Si on ajoute du réactif Mayer, il ne se trouble guère; mais avec de l'acide chlorhydrique en petite quantité, il se forme un précipité blanc.

Hydrate sodique. — Il se forme un précipité, mais il se dissout avec moins de facilité que dans l'ammoniaque.

Hydrate potassique. — Il se comporte comme l'ammoniaque, mais avec de l'acide chlorhydrique le précipité est brun rougeâtre, avec les bords jaunâtres; cette réaction est sensible.

Carbonate sodique. — Précipité blanc, difficilement soluble dans excès de réactif.

Bicarbonate sodique. — Comme le carbonate, mais plus soluble dans le réactif employé.

Acide iodique. — Coloration café, bords rouge carmin ; quinze minutes après, l'ensemble devient rouge carmin brillant.

Acide chlorhydrique. — Il se produit une coloration violacée.

Acide nitrique fumant. — Coloration rouge carmin.

Le même acide, saturé de peroxyde d'azote, donne la même réaction, mais plus intense ; il devient brun chatain.

Acide sulfurique chaud. — Légère coloration brune.

Acide sélénique. — Si on ajoute l'alcaloïde sec et qu'on chauffe légèrement, on obtient un liquide carmin clair ; cette coloration disparaît par refroidissement ou par l'action prolongée de la chaleur.

Chlorure aurique. — Précipité jaune cristallin, suivant les proportions de réactif ; celui-ci est réduit et il passe par les colorations violet, carmin, bleu et noir.

Chlorure ferrique. — Coloration rouge sang, un peu claire, et si on ajoute du ferricyanure de potassium, il se forme un précipité bleu.

Chlorure platinique. — Précipité cristallin difficilement réductible ; quelques jours après, on y voit un dépôt bleu pâle.

Nitrate mercurieux. — Amas cristallins aciculaires, couleur carmin clair.

Dichromate potassique (solide). — Il se forme une coloration carmin intense, qui disparaît si l'on ajoute de l'acide sulfurique.

Sulfocyanure potassique. — Précipité et liqueur rougeâtre.

Ferrocyanure potassique. — Coloration bleu clair, qui disparaît avec un excès de réactif.

Ferricyanure potassique. — Au commencement on ne voit aucun changement, mais après un certain temps et en laissant le liquide s'évaporer spontanément, on voit se former, au bout de cinq minutes, un précipité bleu verdâtre, légèrement pâle ; au bout de quinze minutes, on obtient des cristaux fins violets, qui disparaissent par addition d'eau. Par évaporation de l'eau, on obtient un résidu violet légèrement bleu.

Nitroprussiate sodique. — Coloration violacée, une demi-heure après.

Tannin. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Réaction de Czumpéltz. — Précipité blanc ; à chaud, il devient carmin clair et disparaît par le refroidissement.

Réaction d'Hofmann, Oechsner de Coninck ou d'Anderson. — Avec la quantité d'alcaloïde soumis à l'analyse, on n'a pas observé la réaction des bases pyridiques.

Réaction d'Hilger. — Précipité brun, composé d'aggrégats cristallins.

Réactif de Fehling. — Ce réactif n'a aucune action, même à chaud.

Réactif de Hager. — Précipité jaune.

Réactif de Maudelin. — A chaud, coloration brune ; à froid, coloration violet bleuâtre ; les solutions étendues donnent des cristaux incolores microscopiques.

Réactif d'Erdmann. — A chaud, légère coloration rose.

Réactif de Schulze. — Précipité blanc, inaltérable.

Réactif de Fröhde. — Coloration violette après quatre jours.

Réactif de Millon. — Entre la seconde et dixième minute, le liquide passe du rose au violet carmin ; après trois jours, on obtient un précipité blanc jaunâtre.

Réactif de Scheibler. — Précipité blanc inaltérable.

Réactif de Dragendorff. — L'écipité orange jaunâtre, mais très brillant ; après une demi-heure, il reste seulement la couleur orange.

Réactif de Marmé. — Précipité jaune avec les bords du liquide blancs. Le précipité disparaît rapidement, mais se reforme après quatre jours et reste inaltérable.

Réactif de Wagner. — Précipité orange avec les bords jaunâtres ; au bout de quinze minutes prend la couleur de la brique ; quatre jours après, le liquide et le précipité sont presque incolores.

Réactif de Sonneschein. — Précipité blanc jaunâtre, qui devient verdâtre au bout de quinze minutes et reste amorphe après le quatrième jour ; avec l'ammoniaque, le précipité passe à la couleur brune et le liquide se teint en bleu.

Réactif de Mayer. — Précipité blanc, légèrement jaunâtre ; en quinze minutes la couleur jaune disparaît, et au bout de deux jours le précipité blanc reste seul, il est amorphe. Ce produit est soluble dans un excès d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique. Épuisé par l'éther, il donne un résidu rouge sur le bord, peu caractéristique et un précipité blanc verdâtre qui reste jaunâtre si le précipité est en notable quantité et si l'éther est évaporé complètement.

Je reprendrai, pour les contrôler et les étudier à nouveau, toutes ces réactions, en étudiant la nature de l'alkaloïde et des autres principes immédiats qu'on trouve dans le végétal.

D'après les renseignements que j'ai pris sur l'emploi de l'*argine ou viraró-mi* par les indigènes de la zone citée au commencement de ce travail, on l'emploie sous la forme de décocté pour combattre énergiquement quelques maladies d'origine microbienne; et dans le cas où il a été employé comme tonique, il a donné des résultats très satisfaisants.

Le poids moyen de chaque arbre est de 20,000 kilogrammes. Le bois et les feuilles contiennent de 0,42 à 0,50 0/00 d'alcaloïde, et l'écorce et le cambium 15 à 16 0/00 d'*arginine*. Cet alcaloïde peut être déterminé quantitativement au moyen du réactif de Mayer; un centimètre cube correspond à 0^{re},0135 d'*arginine*.

N° 445. — Sur les rapports qui existent entre la constitution chimique des composés organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase; par M. Gab. BERTRAND.

Au début de mes recherches sur le ferment soluble oxydant du latex de l'arbre à laque, j'ai fait remarquer que le principe noirissant du latex se rapproche des polyphénols par l'ensemble de ses réactions. C'est même en m'appuyant sur cette remarque que j'ai eu l'idée d'essayer l'action de la laccase sur l'hydroquinone, action qui m'a permis d'établir avec certitude le rôle inattendu de la laccase (1).

Depuis, ayant fait réagir la laccase, en présence de l'oxygène gazeux, sur un grand nombre de corps organiques de nature variée, alcool, p.-aldéhyde, glucose, urée, etc., j'ai reconnu qu'une différence profonde existe entre tous ces corps et que ceux-là seuls qui présentent une constitution chimique spéciale sont capables de s'oxyder nettement sous l'influence de la laccase. Jusqu'ici, tous ces corps oxydables appartiennent à la série aromatique. Ce sont des polyphénols où les oxhydriles phénoliques sont situés, les uns par rapport aux autres, soit en position *ortho*, soit surtout en position *para*. Ceux en *méta* ne s'oxydent que difficilement.

Si l'on prend, par exemple, 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse à 1 0/0 d'hydroquinone, de pyrocatechine ou de résorcine, qu'on les agite séparément, en présence d'air et de laccase (2), dans un ballon à robinet, puis, après quelques heures, qu'on dé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 43, p. 361.

(2) Dans chaque expérience j'employais 0^{re},100 du produit dont la composition a été donnée dans ce *Bulletin* (t. 43, p. 361).

termine les échanges gazeux, d'après la méthode que j'ai donnée antérieurement (1), on trouve :

	Oxygène absorbé.	CO ² dégagé.
Avec l'hydroquinone $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (4) \end{smallmatrix}$ après 4 h.....	32 ^{cc} ,0	1 ^{cc} ,7
(paradiphénol)		
Avec la pyrocatechine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (2) \end{smallmatrix}$ après 4 h....	17 ^{cc} ,4	2 ^{cc} ,8
(orthodiphénol)		
Avec la résorcine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (3) \end{smallmatrix}$ après 15 h.....	6 ^{cc} ,6	6 ^{cc} ,0
(métadiphénol)		

En opérant de la même manière, on peut encore voir la phloroglucine $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (3) \\ \text{OH} (5) \end{smallmatrix}$, dont les trois oxhydriles sont tous en *méta*

les uns par rapport aux autres, ne s'oxyder pour ainsi dire pas,

tandis que son isomère, le pyrogallol $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (2) \\ \text{OH} (3) \end{smallmatrix}$ absorbe rapi-

dement l'oxygène. On peut encore constater l'oxydation facile

de l'acide protocatéchique $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{COOH} (1) \\ \text{OH} (3) \\ \text{OH} (4) \end{smallmatrix}$, de l'acide gallique

$C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{COOH} (1) \\ \text{OH} (3) \\ \text{OH} (4) \\ \text{OH} (5) \end{smallmatrix}$, et surtout celle très énergique de l'hexaphénol

$C^6(OH)^6$, etc.

En résumé, l'oxydabilité de ces différents polyphénols sous l'influence de la laccase paraît dépendre de la facilité avec laquelle ils peuvent se transformer en quinone. C'est une règle tout à fait comparable à celle que MM. Aug. et Louis Lumière ont mise en évidence en étudiant le pouvoir développeur des corps organiques pour l'image latente photographique (1). Du reste, elle est toute naturelle et l'on devait s'attendre à voir que, dans le cas de la laccase aussi, une partie ou la totalité des oxhydriles phénoliques peut être remplacée par des radicaux amidogènes (AzH^2) sans que rien change dans l'allure du phénomène. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi :

Le paramidophénol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} (1) \\ \text{AzH}^2 (4) \end{smallmatrix}$, excellent développeur,

(1) Sur les développeurs de l'image latente photographique (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 4, p. 271).

s'oxyde rapidement au contact de l'air et de la laccase, tandis que le métamidophénol $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix}$, non développateur, s'altère à peine dans les mêmes conditions.

La paraphénylènediamine (1) $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$ et la métaphénylènediamine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix}$ donnent lieu aux mêmes résultats.

Comme, en outre, les monophénols et les monoamines aromatiques, tels que le phénol ordinaire, les crésols, l'aniline, la p.-toluidine, etc., ne sont pas ou presque pas influencés par le ferment de l'arbre à laque, on peut dire que, d'une manière générale, les corps nettement attaquables par la laccase sont ceux qui, appartenant à la série benzénique, possèdent au moins deux des groupements OH ou AzH² dans leur noyau et dans lesquels ces groupements sont situés, les uns par rapport aux autres, soit en position *ortho*, soit surtout en position *para*.

Cette règle définit le pouvoir oxydant de la laccase. Elle permettra de prévoir, jusqu'à un certain point, la constitution des principes immédiats sur lesquels réagit la laccase et aussi, comme je le montrerai bientôt, de distinguer ce ferment soluble d'autres oxydases (2) qui s'attaquent à des composés d'une constitution différente.

(Travail du laboratoire de chimie organique du Muséum.)

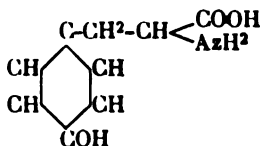
N° 116. — Sur une nouvelle oxydase ou ferment soluble oxydant, d'origine végétale; par M. Gab. BERTRAND.

On sait avec quelle rapidité le suc de racines de betteraves se colore en rouge puis en noir au contact de l'air et qu'il en est de même pour d'autres sucs végétaux comme ceux des tubercules de dahlia ou de pomme de terre, du *russula nigricans*. Bull (champignon) etc. Ces colorations sont dues, comme je viens de le reconnaître, à l'oxydation de la tyrosine sous l'influence d'un ferment soluble.

(1) Elle se colore en violet intense, et serait un réactif aussi sûr que sensible de la laccase si elle n'avait l'inconvénient de se colorer déjà au contact de l'air seul.

(2) Je propose d'appliquer le nom générique d'*oxydases* aux ferments solubles oxydants, pour les distinguer des véritables diastases qui produisent des dédoublements avec fixation d'eau.

Or, si l'on compare la rapidité de cette oxydation avec la formule de constitution de la tyrosine



et les remarques que j'ai faites antérieurement sur l'oxydabilité des corps organiques par la laccase (1), il paraîtra peu vraisemblable qu'on ait affaire ici à une intervention de ce ferment soluble. La tyrosine, en effet, ne rentre pas dans la catégorie des corps nettement oxydables par la laccase : elle ne renferme qu'un seul oxhydre phénolique et, si elle possède en outre un groupement AzH^2 , c'est dans sa chaîne latérale et non dans son noyau. L'expérience directe confirme cette supposition : la tyrosine résiste indéfiniment à l'oxygène gazeux, même en présence d'une forte proportion de laccase (essayé jusqu'à 10 0/0 de la solution).

Il devenait ainsi très probable que dans les suc noirissants la tyrosine était accompagnée par une oxydase particulière. J'ai pu mettre celle-ci en évidence et je l'appelle *tyrosinase*. Elle existe non seulement chez le dahlia, la betterave, etc., mais encore chez plusieurs champignons dépourvus de tyrosine. C'est même à cette dernière circonstance que j'ai dû de pouvoir terminer mes recherches.

La tyrosinase est effectivement très instable; quand on ajoute de l'alcool à du suc frais de betterave ou de dahlia, elle se précipite avec des matières albuminoïdes, minérales, etc., mais déjà si atténuée que le plus souvent l'eau dans laquelle on fait macérer le précipité n'acquiert presque aucune action sur la tyrosine. Certains champignons, au contraire, fournissent aisément un liquide très actif. De ce nombre sont la plupart des *Russules* : *Russula foetens* Persoon, *R. virescens* Schaeffer, *R. cyanoxantha* Schaeffer, etc. On peut, soit utiliser leur suc aussitôt après la récolte, soit les conserver pour des expériences plus tardives. Dans ce dernier cas, on les divise en tranches minces qu'on fait sécher dans le vide. Au moment du besoin, on fait macérer le résidu sec dans un peu d'eau froide (5 à 10 fois le poids) et l'on filtre après quelque temps. On peut même, au préalable, épuiser les champignons desséchés par plusieurs macérations dans l'alcool et l'éther, mais la liqueur qu'on

(1) *Bull. Soc. chim.*, même volume.

obtient ensuite est moins active que la précédente et surtout que le suc frais. Il est à noter que l'alcool ni l'éther ne paraissent contenir aucune substance oxydante.

Si les racines de dahlia ne donnent, comme celles de la betterave, qu'un ferment peu actif, par contre, elles fournissent facilement de la tyrosine. Pour cela on les râpe, on les presse et l'on additionne aussitôt le suc du quart de son volume d'alcool. Il se dépose un précipité floconneux qu'on recueille le plus rapidement possible et le liquide est abandonné dans des flacons pleins pour laisser déposer l'inuline. Le précipité contient la nouvelle oxydase qu'on en peut extraire par l'eau froide. Plus tard, les eaux-mères de l'inuline sont concentrées par distillation dans le vide à consistance de sirop clair : la tyrosine cristallise. Après deux ou trois jours on la recueille à la trompe, on la lave à l'alcool, puis on achève sa purification en la recristallisant dans l'eau pure. Le rendement est environ d'un demi-gramme de tyrosine par litre de suc, ce qui correspond à la solubilité de cette substance dans l'eau pure. J'ai identifié la tyrosine du dahlia avec celle extraite de la corne par l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques, les réactions d'Hoffmann et de Piria et par son analyse élémentaire.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{11}H^{11}AzO^2$.
	I.	II.	III.	
Carbone	59.33	59.30	"	59.66
Hydrogène.....	5.45 (1)	6.15	"	6.07
Azote.....	"	"	7.69	7.73
Oxygène.....	"	"	"	26.51

La tyrosine peut encore s'extraire avantageusement de la russule noirissante après avoir détruit par la chaleur la tyrosinase qui l'accompagne dans ce champignon. On suit pour cela les indications que j'ai données antérieurement dans mes recherches avec M. Bourquelot sur la coloration des tissus et du suc de certains champignons au contact de l'air (2). Le chromogène de la russule noirissante est en effet de la tyrosine, comme je l'ai reconnu depuis.

Je n'ai pas cru nécessaire d'isoler la tyrosine des betteraves parce que cela n'est pas très facile et que von Lippmann avait déjà signalé sa présence au moins dans les mélasses de betterave (3).

(1) Un petit accident avait causé une perte en eau.

(2) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1896, 6^e série, t. 3, p. 177.

(3) *D. ch. G.*, 1884, p. 2835.

Voici maintenant les expériences qui établissent : 1° que le noircissement de la tyrosine est dû à un oxydase et 2° que cette oxydase diffère de celle de l'arbre à laque.

Quand on verse un peu de macération aqueuse de russule, faite à froid, dans une solution de tyrosine, le mélange se colore successivement en rouge puis en noir d'encre et laisse finalement déposer un précipité amorphe de même couleur. Avec un dispositif convenable on constate en même temps une absorption d'oxygène. Plus simplement, dans un tube à essai et au repos, la coloration se produit d'abord à la surface du liquide. Dans le vide, ou à l'abri de l'air, sous une cloche reposant sur le mercure, le mélange se colore faiblement en rose au début de l'expérience, parce qu'il est impossible d'éliminer toute trace d'oxygène, mais il reste ensuite dans cet état, quelle que soit la durée de l'observation. Avec une macération bouillie de russule la tyrosine ne prend jamais de coloration.

On peut répéter ces premières expériences soit avec du suc de betterave cuite, soit avec de la tyrosine d'origine animale (corne) ou végétale (du dahlia, de la russule noircissante), ou bien en se servant de l'oxydase retirée de la betterave ou du dahlia ; les résultats sont les mêmes, à l'intensité près.

Il reste à montrer qu'on a réellement affaire à une nouvelle oxydase et non à un mélange de laccase avec une autre substance, diastasique ou non, mélange capable de déterminer une altération de la tyrosine que la laccase seule ne pourrait produire.

On a déjà vu que la laccase seule, malgré sa dose et la durée de son contact, n'a pas d'action sur la tyrosine ; elle n'en a pas davantage si on l'additionne de suc bouilli de russule. Le nouveau facteur est donc de nature diastasique et, s'il intervient concurremment avec la laccase, il doit en précéder l'action. L'expérience suivante montre que ce facteur agit seul, qu'on a bien affaire à une oxydase particulière indépendante de la laccase.

On aspire dans un ballon à robinet parfaitement vide et par conséquent exempt d'oxygène, une certaine quantité de macération de russule, puis de la tyrosine. Après avoir abandonné le tout à lui-même pendant vingt-quatre heures, on chauffe pendant cinq minutes à $+100^{\circ}$ pour détruire toute action diastasique, et l'on ouvre le robinet. L'air rentre, mais la tyrosine reste inaltérée, même si on ajoute de la laccase ordinaire. Le noircissement de la tyrosine n'est donc pas dû à l'action successive de deux ferments solubles, mais seulement à la tyrosinase.

Indépendamment de leur intérêt spécial, ces expériences mon-

trent que la laccase n'est pas le seul ferment soluble oxydant qui existe chez les végétaux, mais qu'elle doit être regardée, au contraire, comme le type d'une série de substances analogues. C'est à cause de cela que j'ai adopté le nom générique d'*oxydases* pour désigner ces substances.

(Travail du laboratoire de Chimie organique du Muséum.)

N° 117. — Sur un nouveau corps (raphanol) retiré de la racine de raphanus niger ou radis noir (crucifères) et de quelques autres plantes de la même famille. — Considérations sur l'essence de raphanus niger; par M. Henri MOREIGNE.

I. — Nous savons que la plupart des plantes de la famille des crucifères possèdent la propriété de développer des essences, ordinairement sulfurées qui ne préexistent pas dans la plante et dont la formation, due à une fermentation, n'a lieu que dans des conditions déterminées.

Cette fermentation résulte de l'action d'un ferment soluble, la *myrosine* dont l'existence paraît générale dans ces plantes, sur un *composé* variable avec l'espèce considérée et capable de se scinder en deux ou plusieurs corps, dont l'un constitue l'essence.

Les deux principes générateurs de l'essence sont contenus dans des cellules spéciales dont la localisation a été fort bien étudiée par le savant professeur Guignard.

Parmi les essences connues, on peut citer celles de moutarde noire, de raifort et de thlapi arvense constituées par l'éther allyl-isosulfocyanique C^3H^5AzCS . L'essence de moutarde blanche est de l'éther paraoxybenzylisulfocyanique $C^7H^7O, AzCS$; celle de cochlearia officinalis est formée par l'éther isobutylisulfocyanique $C^4H^9, AzCS$; celle du cresson de fontaine renferme surtout le nitrile de l'acide phénylpropionique $C^9H^{10}Az$, et celle du cresson alenois (*lepidium sativum*) le nitrile de l'acide alphetoluique C^8H^7Az .

Bien qu'un très grand nombre de plantes de la famille des crucifères aient fait l'objet d'études spéciales, il en reste encore beaucoup, même parmi les plus usuelles, qui n'ont été soumises, jusqu'alors, à aucun examen. — C'est le cas du *raphanus niger* ou *radis noir*.

En 1893, j'eus l'idée d'entreprendre l'étude chimique de cette racine et son essence devait constituer l'objet principal de mes recherches. Mais, mon attention fut vite retenue par un *corps organique nouveau* que j'eus la bonne fortune de retirer de cette plante et de quelques autres de la même famille.

Des occupations d'un autre ordre ne m'ayant pas permis, à cette époque, d'achever cette étude, je crois devoir, avant de la reprendre, exposer brièvement, bien qu'ils soient encore incomplets, les résultats auxquels j'étais arrivé.

II. — Cette plante herbacée possède, ainsi que nous le savons, une racine pivotante, charnue et comestible, dont le poids, parfois considérable, peut dépasser un kilogramme, à saveur piquante et dont la médecine populaire fait assez souvent usage.

A l'analyse, 100 parties de radis noir m'ont donné les résultats suivants :

Eau	92.26
Extrait sec à 100° (de 6,6 à 8,08 0/0)	7.74
Cendres laissées à l'incinération	1.12
Matières organiques	6.62

J'ai constaté la présence des sels de magnésie, de potasse, de chaux, des nitrates, du sucre, etc. — Le jus exprimé et filtré absorbe l'iode en très grande quantité; son acidité est assez prononcée; il en est de même de l'eau distillée qui a entraîné de l'acide acétique libre à la distillation. Cette eau distillée absorbe également l'iode, mais en moins grande quantité que le jus, ce qui s'explique facilement.

La bétanine paraît exister dans le radis noir; toutefois, cette première recherche, faite dans des conditions spéciales, ne me permet pas d'être affirmatif; il serait nécessaire de la renouveler. Il n'y aurait là, d'ailleurs, rien pour nous surprendre, car on sait que la présence de ce corps a été constatée dans le navet, plante très voisine du radis noir.

III. *Extraction du nouveau corps.* — En distillant lentement le produit de la macération dans l'eau distillée de la racine de raphanus niger préalablement contusée, je remarquai, avec quelque surprise, qu'il se trouvait en suspension, dans l'eau recueillie à la distillation et rendue légèrement louche par la présence d'une petite quantité d'essence, des *particules solides, blanches*, peu nombreuses et plus ou moins ténues. — Cette matière, séparée du liquide avec soin, constitue à l'état de *pureté* presque absolue le nouveau corps en question.

C'est donc par sublimation dans la vapeur d'eau que ce corps est entraîné, en même temps que l'essence. — En général, après avoir retiré à la distillation trois fois plus d'eau, en poids, qu'il n'y a de radis noir dans l'alambic, il ne passe plus rien ou presque rien et on peut cesser l'opération.

Comme ce principe est *soluble dans l'essence*, il importe de ne pas cohober ; car l'eau distillée se chargerait de plus en plus d'essence et le produit en suspension diminuerait dans la même proportion.

La distillation doit être conduite *lentement* : le refroidissement dans le réfrigérant se faisant mieux, les particules en suspension s'agglomèrent, deviennent plus volumineuses, sont entraînées progressivement dans le récipient et sont ensuite séparées avec plus de facilité du liquide distillé. — S'il arrive qu'une certaine quantité de produit soit retenue mécaniquement dans le réfrigérant, on l'enlèvera aisément par un lavage à l'éther, véhicule dans lequel ce corps est très soluble. On sépare, par filtration sur un tampon de coton dégraissé et disposé au fond d'un entonnoir, la matière en suspension dans le liquide.

On introduit dans un vase les diverses bourres de coton qui ont servi à la filtration ; on ajoute de l'éther qui dissout le corps ainsi que la petite quantité d'essence dont elles se sont imprégnées. Quand on a, de la sorte, recueilli une quantité convenable de produit, on distille la solution éthérée séparée du coton ; on s'arrête quand il il ne reste plus qu'un petit volume de liquide constitué par de l'éther tenant en solution concentrée le corps en question accompagné d'un peu d'essence de radis noir.

Cette solution est abandonnée à l'évaporation spontanée : le corps se dépose plus ou moins souillé d'essence. On essore à la trompe ; l'essence est entraînée et, avec elle, la partie du produit qu'elle a pu dissoudre. On reprend le résidu solide par une petite quantité d'éther ; on laisse évaporer à consistance de bouillie épaisse, on essore de nouveau et on répète cette opération jusqu'à ce que le produit soit parfaitement blanc et ne soit plus odorant, caractère qui détermine en quelque sorte son état de pureté, puisque l'essence est ici le seul corps qui l'accompagne. — Quant aux parties éthérées et plus ou moins chargées d'essence, entraînées par la trompe, on les purifie en les étalant sur des plaques de plâtre et en recommençant l'opération aussi souvent qu'il est nécessaire pour arriver à la purification. Finalement on fait cristalliser dans l'éther qu'on abandonne à l'évaporation spontanée.

Dans le but d'extraire de l'eau distillée les plus fines particules en suspension qui n'ont pu être retenues par le tampon de coton, on pourrait traiter cette eau par l'éther qui dissoudrait le corps, et décantier ensuite ce dissolvant. Mais, outre que cette opération nécessiterait une quantité énorme d'éther, il en résulterait un inconvénient sérieux : c'est que toute l'essence qui aurait passé à la

distillation entrerait en solution dans ce véhicule, et viendrait souiller le nouveau produit dont la purification serait rendue de ce chef beaucoup plus laborieuse. On peut donc dire, dans ces conditions, que l'on perdrait dans les traitements subséquents ce que l'on aurait gagné au début.

Tel est le mode d'extraction qui a été suivi dans ces premières recherches. Mais je crois devoir dire, dès maintenant, qu'il est possible d'apporter quelque modification à ce procédé, de façon à le rendre un peu plus avantageux, et à opérer chaque fois sur un poids plus considérable de radis noir.

Le rendement est véritablement *minime*, puisque 200 kilogrammes environ de *raphanus niger* m'ont donné 4 ou 5 grammes de produit seulement. — La quantité d'essence que l'on peut retirer est un peu plus grande, tout en restant également très faible.

Je m'étais demandé si, en élevant le point d'ébullition du liquide par addition de chlorure de sodium, on ne parviendrait pas à obtenir davantage de produit. Il n'en a rien été. Je crois, au contraire, que l'action du chlorure de sodium est plutôt nuisible.

On voit immédiatement que la première difficulté et non la moindre, que l'on rencontre dans l'étude de ces deux principes, c'est que, pour en obtenir une quantité suffisante, il faudrait opérer sur quelques milliers de kilogrammes de radis noir, chose qui n'est guère possible dans un laboratoire ordinaire et qui ne peut véritablement être exécutée qu'avec un outillage industriel.

IV. *Caractères et analyse du nouveau corps.* — Le corps que nous venons de retirer du *raphanus niger* est solide, blanc, léger, de faible consistance, d'aspect nacré, inodore à l'état de pureté, cristallisé. Vu au microscope, il se présente en lamelles cristallines, très minces, transparentes, enchevêtrées les unes dans les autres. Le peu de netteté des angles de ces lamelles cristallines tient évidemment à leur grande friabilité et à leur faible épaisseur. — Au premier abord, elles offrent un peu, au microscope, l'aspect de cristaux de cholestérine dont elles se distinguent très facilement, d'ailleurs, par la composition et le point de fusion très différents.

Le corps, examiné tel qu'il est obtenu par sublimation dans la vapeur d'eau, ne présente pas de forme cristalline bien nette; les cristaux, au contraire, sont très apparents et très manifestes lorsqu'ils proviennent de l'évaporation spontanée d'une solution éthérée.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole; assez soluble dans l'alcool absolu; moins

soluble dans l'alcool à 90°; insoluble dans les *alcalis* et les *acides* à la température ordinaire; soluble dans l'*essence de raphanus niger*; insoluble dans l'acide acétique à froid, mais soluble dans l'acide acétique bouillant.

Il fond à 62° *exactement* et se solidifie à 61°,25; il commence à se décomposer au-dessus de 300°.

V. — Ce corps, à point de fusion fixe, parfaitement purifié et desséché dans le vide, a été soumis à l'analyse après qu'il a été constaté qu'il n'entrait dans sa molécule *ni azote, ni soufre*.

Il a été fait trois combustions, dont deux *très concordantes*.

Combustions.

I. Matière employée.....	0,2002 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,5433
Eau.....	0,2223
II. Matière employée.....	0,1931
Acide carbonique.....	0,524
Eau.....	0,2134

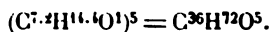
soit en centièmes :

	Trouvé.	
	I.	II.
C.....	74.01	74.00
H.....	12.34	12.38
O (par diff.).....	13.65	13.72

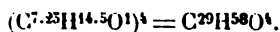
Ces résultats conduisent à la formule élémentaire atomique



En admettant la formule $C^{7.32}H^{14.4}O^1$, le multiple le plus simple serait



Si l'on prend $C^{7.25}H^{14.5}O^1$, on aurait la formule



VI. — Pour être définitivement fixé sur la formule exacte, j'ai déterminé le *poids moléculaire* par la méthode cryoscopique de Raoult.

Je me suis servi de benzène comme dissolvant, le corps étant insoluble dans l'acide acétique à froid.

Voici les résultats obtenus dans deux expériences successives :

1°	Matière dissoute.....	1,0764 ^{gr}
	Quantité de benzène.....	81,0000
	Point de congélation du benzène.....	5° 715
	Point de congélation de la solution.....	5,575
	Abaissement du point de congélation.....	0,14

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{100 \times 1,0764}{81 \times 0,14} \times 49 = 465.$$

2° Dans la deuxième expérience, nous avons ajouté à la solution une nouvelle quantité de benzène et nous avons recommencé l'opération

	Matière dissoute.....	1,0764 ^{gr}
	Quantité de benzène.....	120,0000
	Point de congélation du benzène.....	5° 715
	Point de congélation de la solution.....	5,615
	Abaissement du point de congélation.....	0,10

$$\text{Poids moléculaire..... } M' = \frac{100 \times 1,0764}{120 \times 0,1} \times 49 = 439,5$$

La formule $\text{C}^{20}\text{H}^{38}\text{O}^4$ donne pour poids moléculaire 470, tandis que $\text{C}^{36}\text{H}^{72}\text{O}^5$ correspond à 584. Cette dernière formule ne peut évidemment pas convenir et la première doit être considérée comme étant la bonne. D'ailleurs, l'étude des dérivés de ce corps lèvera définitivement les doutes s'il en reste encore.

VII. — Les recherches auxquelles je me suis livré m'ont montré qu'il n'existait *aucun corps* ayant la même composition, le même point de fusion et les mêmes caractères. C'est donc bien en présence d'un *nouveau principe* que nous nous trouvons, à poids moléculaire considérable.

La très petite quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de déterminer d'une façon définitive la *fonction chimique* de ce corps. Néanmoins, avec le peu qu'il me restait, j'ai pu faire quelques expériences qui m'ont donné de précieuses indications sur ses fonctions *très probables*, indications que je mettrai à profit dans les recherches ultérieures que je me propose de faire, et qu'il était utile de connaître avant de se livrer à une extraction aussi laborieuse.

Nous avons déjà dit qu'il est insoluble dans les alcalis à froid, ce qui exclut la fonction *acide*. La fonction *phénol* s'exclut pour ainsi

dire d'elle-même, par la proportion d'hydrogène qu'il renferme. Ces deux fonctions étant écartées, il reste à considérer les fonctions *éther*, *alcool* et *lactone*. Ou bien le corps ne possède qu'une seule de ces fonctions, ou bien il en possède plusieurs à la fois? — Or, voici ce que nous avons observé : il se dissout à l'ébullition dans une solution de soude peu étendue et, par le refroidissement, il se produit un précipité gélatineux tel qu'on peut retourner le tube à essai dans lequel se passe la réaction, sans crainte de perte de matière. Ce précipité, traité par un acide (HCl), disparaît et il se forme un autre précipité moins volumineux, non gélatineux, constitué par le corps primitif. Par conséquent, il est vraisemblable de dire que le corps possède une fonction *lactone* en position *favorisée* (position γ ou 1.4). — La réaction précédente se passerait de la façon suivante : La soude donnerait naissance au sel de soude de l'acide-alcool, et l'acide chlorhydrique, au lieu de régénérer l'acide-alcool correspondant, régénère la *lactone*, fait dont on connaît plusieurs exemples. D'autre part, on peut remarquer que ce corps possède des propriétés qui cadrent bien avec celles des lactones; on sait, par exemple, en dehors des faits qui viennent d'être exposés, que les lactones, corps neutres, sont généralement entraînables par la vapeur d'eau.

Enfin, en faisant agir l'anhydride acétique et en chauffant à ébullition pendant deux ou trois heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, après addition de traces de chlorure de zinc, on obtient un *dérivé acétylé*, fusible à 122-123°. Il ne m'a pas été possible, faute de substance, de déterminer le nombre d'acétyles. Ce dérivé acétylé n'est pas très stable; il se saponifie facilement.

D'après les faits précédents et en tenant compte du nombre d'atomes d'oxygène de la molécule, il est donc *probable* qu'à côté de la fonction *lactone*, le corps possède deux fonctions *alcool*. L'étude ultérieure de ses dérivés nous permettra de vérifier.

Je propose d'appeler ce corps *raphanol* ou encore *raphanolide*, terme qui serait en rapport avec la fonction lactone que l'on désigne par le nom d'*olide* dans la nouvelle nomenclature.

VIII. — Ce corps est-il le résultat d'une fermentation, d'une décomposition, d'une réaction chimique s'effectuant pendant la distillation, ou bien préexiste-t-il dans la plante? C'est autant de questions auxquelles il m'est difficile de répondre actuellement, mais qu'il sera facile de résoudre. Je crois, cependant, qu'il préexiste dans la plante, et le fait qu'on le rencontre dans différentes crucifères, constitue un argument en faveur de cette hypothèse. J'ai remarqué, d'autre part, qu'en soumettant à la distillation le radis

noir immédiatement après l'avoir contusé, on obtient encore du raphanol; la macération ne paraît donc pas utile à sa formation.

IX. *Présence du raphanol dans d'autres crucifères.* — En suivant le même procédé d'extraction, j'ai cherché à savoir s'il serait possible de retirer de quelques plantes voisines du radis noir le corps qui vient d'être décrit. Mes essais ont porté sur le radis rouge, le navet, la rave ordinaire, le cresson de fontaine, le cochlearia officinalis et la giroflée.

Avant d'exposer les résultats que j'ai recueillis, je tiens à faire remarquer que la quantité de matière sur laquelle ont porté mes recherches était trop faible pour chaque plante, pour me permettre d'obtenir un produit complètement pur. On ne sera donc pas surpris si l'on observe des points de fusion généralement inférieurs à celui du raphanol.

Le *radis rouge* a donné à la distillation des particules solides qui, isolées et purifiées autant que possible, ont fourni un corps fondant de 59 à 60° et se solidifiant à 57°,25.

Le *navet* et la *rave ordinaire* ont donné un corps sur la nature duquel il n'est pas possible de se méprendre. Son point de fusion, ses caractères microscopiques et de solubilité établissent nettement son identité avec le principe extrait du *raphanus niger*. J'ai pu en retirer une quantité suffisante pour le purifier convenablement; aussi son point de fusion était-il voisin de 62° : il était exactement de 61°,75 et son point de solidification de 60°.

Avec le *cresson de fontaine*, j'ai obtenu un corps fondant à 59° et se solidifiant à 56°. Mais ce produit était encore coloré et impur, il était accompagné d'une matière étrangère qui n'a pas fondu.

Le *cochlearia officinalis* a donné un corps fondant à 58-59° et se solidifiant à 56°.

Avec la *giroflée* j'ai obtenu au moins deux corps solubles dans l'éther : l'un avait son point de fusion à 55-56° et son point de solidification à 53°; il est très probablement identique à celui du radis noir et, si son point de fusion était notablement inférieur, il faut l'attribuer aux impuretés qui l'accompagnaient. L'autre n'entrait en fusion qu'à une température de beaucoup supérieure à 100°.

Remarque. — L'étude du raphanol présente d'autant plus d'intérêt qu'il paraît exister dans un grand nombre de plantes, sinon dans toutes, de la famille des crucifères.

VII. *Essence de raphanus niger.* — Bien que l'on prenne la précaution de cohober plusieurs fois le liquide distillé, le *raphanus niger* ne fournit qu'une très minime quantité d'essence : 100 kilogrammes de substance n'en donnent que quelques grammes. L'eau

qui passe à la distillation étant très peu chargée d'essence, cette dernière ne se rassemble pas et on ne peut songer à employer la décantation pour la séparer du liquide. On est obligé, après avoir séparé par filtration sur du coton dégraissé les particules solides constituées par le nouveau corps, de traiter l'eau chargée d'essence par l'éther. On distille ensuite cette solution éthérée et l'essence reste comme résidu ; elle contient toujours, malgré les précautions prises, une certaine quantité de raphanol qu'elle retient en solution.

Cette essence est d'un jaune rougeâtre ; elle possède une saveur âcre, une odeur particulière, très prononcée et bien *différente* de celle de l'essence de moutarde noire ou de raifort, ce qui conduit à dire que le *raphanus niger* ne contient pas de *myronate de potassium*.

Il est non moins évident que son odeur diffère de celle du radis noir frais : il est probable que la distillation lui a fait subir une modification chimique.

A l'état dilué où elle se trouve dans l'eau distillée, son odeur est assez agréable ; elle est identique à celle bien connue de « soupe aux navets » ou de « mets aux navets ». Le radis noir et le navet fournissent, en effet, l'un et l'autre, le même corps et la même essence.

J'ai constaté également que la rave ordinaire (*raphanus rotundus*?) donne à la distillation une eau chargée d'essence présentant à la fois l'odeur de l'essence du radis noir et de celle du raifort ; l'odorat perçoit très bien le mélange de ces deux odeurs. — Ici se place une remarque que je dois faire : Dans certaines régions de la France, on fait un usage fréquent de la rave dans l'alimentation, non seulement des animaux, mais aussi des hommes. On fait la soupe à la rave comme on fait la soupe aux navets. Il est bien certain que si les mets préparés de la sorte avaient l'odeur d'essence de moutarde, ils seraient insupportables. Comme il ne leur reste que celle du navet, il faut admettre que l'essence de moutarde noire, plus volatile, a été expulsée entièrement par la chaleur. On sait, d'ailleurs, qu'elle n'est pas modifiée par la distillation.

Le radis rouge fournit une eau distillée très légèrement chargée d'essence dont l'odeur est analogue à celle du radis noir, mais moins prononcée. La giroflée donne une essence fort agréable, sans odeur de raifort ni de radis noir.

L'essence de radis noir est *sulfurée*, elle n'est pas *azotée*. A la pression ordinaire, elle distille à une température voisine de 300° en se décomposant. Le produit recueilli dans cette distillation

possède une odeur rappelant de loin celle de l'huile de foie de morue. Refroidie à 0° dans de la glace, elle s'épaissit, mais ne laisse déposer aucun corps solide.

Elle ne se combine pas à l'*ammoniaque* en solution alcoolique, contrairement à ce qui a lieu pour l'essence de moutarde noire, par exemple, qui forme dans ces conditions une urée allylsulfurée cristallisée, la thiosinamine. Ce fait ne doit pas nous surprendre, puisque nous venons de dire que cette essence n'est pas azotée.

Tels sont, exposés aussi brièvement que possible, les résultats des recherches que j'ai faites en 1893 dans le laboratoire de mon ami Guerbet, à l'hôpital Bichat, et sur lesquelles je me réserve de revenir très prochainement dans le but de les compléter.

N° 118. — Etude du procédé Kjeldahl et modifications à y apporter ; par MM. G. RIVIÈRE et G. BAILHACHE.

Le procédé Kjeldahl, dont l'usage s'est si rapidement généralisé en France à cause de sa simplicité, présente cependant certains inconvénients qui ont déjà été signalés par divers chimistes.

L'emploi du sulfate de cuivre ou de mercure ne va pas, en effet, sans quelques difficultés, car on ne peut prétendre obtenir de bons résultats avec le sulfate de cuivre qu'en opérant avec de très petites doses de celui-ci, ce qui prolonge l'attaque pendant plusieurs heures. En outre, le mercure, dont l'action est plus vive que celle du cuivre, nécessite une précipitation ultérieure par un sulfure alcalin ; enfin, comme on l'a démontré, si, pour hâter l'opération, on accroit la dose de métal, les résultats deviennent de plus en plus inexacts au fur et à mesure que la disproportion augmente entre la matière attaquée et le sel métallique employé.

A la station agronomique départementale de Seine-et-Oise, nous suivons la méthode de Kjeldahl depuis déjà plusieurs années, mais seulement comme contrôle du procédé à la chaux sodée. Dans ces conditions, elle nous a toujours été très précieuse, et notamment pour les matières d'une préparation mécanique difficile, tels que : les déchets de viande, de poils, de chiffons, etc., etc. Mais c'est aussi parce qu'elle nous a été quelquefois infidèle dans l'analyse de substances analogues à celles que nous venons de signaler que nous avons tenté de la modifier dans son principe.

Dès le début de ces recherches, nous pensâmes, comme beaucoup d'autres chimistes qui se sont occupés de cette question, que si l'on pouvait opérer l'attaque de la matière organique à analyser à une température supérieure à celle de l'acide sulfurique, on aurait

chance de transformer plus complètement et dans un temps plus court tout l'azote en sel ammoniacal.

Aussi fîmes-nous d'abord usage d'acide phosphorique à 60° et de bioxyde de manganèse et ensuite de phosphate de sesquioxyde de manganèse.

Les résultats furent peu encourageants.

Dans le second cas d'ailleurs, nous nous aperçûmes, et nous vérifiâmes par une opération directe, en opérant sur du sulfate d'ammoniaque, qu'une partie de l'azote ammoniacal était brûlée et même qu'une certaine proportion passait à l'état d'azote nitrique qui se dégageait.

Les oxydes du manganèse étant naturellement à écarter, nous eûmes recours à l'emploi du sesquioxyde de fer qui nous fournit des résultats très encourageants relativement à la précision des dosages, mais le procédé étant plus compliqué et aussi plus lent et plus désagréable que le procédé Kjeldahl, nous abandonnâmes l'acide phosphorique pour revenir à l'emploi de l'acide sulfurique et des oxydes.

Nous employâmes d'abord le sulfate de fer, puis le fil de clavicin, qui donnait des résultats tout aussi satisfaisants que le sulfate de fer, puis ensuite le manganèse. Mais, comme nos expériences antérieures le faisaient prévoir, plusieurs inconvénients sérieux subsistaient toujours. D'abord, les sulfates de fer étant insolubles dans l'acide sulfurique, il en résultait des soubresauts, puis, à la reprise par la soude, on avait un volumineux précipité de sesquioxyde de fer qui entravait considérablement la distillation; ensuite le bioxyde de manganèse et le permanganate détruisaient une partie de l'ammoniaque.

Nous avions essayé également les acides vanadique et molybdique, toujours avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et 0^{gr},500 de matière à analyser, mais ces divers procédés sont à abandonner à cause de la longueur du temps qu'ils exigent.

Convaincus désormais que l'emploi des oxydes présentait toujours des inconvénients, nous en cherchâmes la suppression, et c'est dans cette intention que nous employâmes les acides borique et arsénique. Si le dernier est à écarter par suite du dégagement très lent de l'ammoniaque par la soude, le premier, au contraire, nous a fourni des résultats satisfaisants. Mais, ne voulant pas pousser cette étude plus loin, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant qui nous a donné toute satisfaction.

Revenant à notre première idée, nous cherchâmes à élever le point d'ébullition de l'acide sulfurique à une température assez

haute pour abréger l'oxydation des matières organiques. Après avoir essayé différents sels, nous fîmes choix du sulfate de potasse qui remplit parfaitement le but et qui possède, en outre, le grand avantage d'être soluble dans l'acide sulfurique chaud (1). Nous en employâmes d'abord 10 grammes. Dans ces conditions, le point d'ébullition s'élève, en effet, et la décoloration s'obtient en deux heures au plus ; mais nous ne tardâmes pas à nous apercevoir que ce n'était pas à cette élévation de température qu'il fallait attribuer les bons résultats constatés, mais au sel lui-même, car à la dose de 1 et 2 grammes seulement, il procure les rendements en azote les plus élevés, quoique les liqueurs soient encore sensiblement teintées. Ce qui démontre que la décoloration du liquide ne prouve absolument rien. Le seul inconvénient de ce sel, c'est d'exiger encore un temps relativement trop long pour que l'attaque de certaines substances, telles que la corne, soit complète.

Aussi, nous rappelant les bons résultats obtenus par l'emploi de l'acide phosphorique, pensâmes-nous à joindre son action à celle d'un sulfate alcalin. Le pyrophosphate de soude obtenu par la calcination du phosphate de soude ordinaire remplit parfaitement ce but, car l'attaque est réduite à deux heures et la décoloration est complète avec 1 ou 2 grammes.

Voici comment il convient d'opérer. On pèse 0^{gr},500 de la matière à analyser, que l'on introduit dans un ballon de 250 centimètres cubes, avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et 1 ou 2 grammes de pyrophosphate de soude pulvérisé et bien desséché. Le ballon, légèrement incliné et placé dans un petit bain de sable en tôle mince, est chauffé d'abord lentement, puis quand le dégagement d'acide sulfureux s'est ralenti, ce qui arrive généralement au bout de vingt minutes, et que tout le sel alcalin s'est dissous, on élève progressivement le feu jusqu'à la température d'ébullition de l'acide sulfurique. L'attaque est achevée quand la liqueur devenue limpide est à peine teintée. On laisse refroidir et le liquide sirupeux est étendu d'eau distillée, puis introduit dans une cornue tubulée de 1 litre de capacité. On lave le ballon avec soin, on additionne d'une goutte de teinture de tournesol et on ferme la tubulure avec un bouchon portant un entonnoir à robinet. La cornue, maintenue le col légèrement redressé et adapté à un tube ascendant de 0^m,01 de diamètre et de 0^m,60 de longueur, communiquant avec un condensateur. C'est alors qu'on ajoute par le robinet

(1) Ce travail était achevé lorsque nous avons eu connaissance de la note de M. Bernard Dyer, dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 avril dernier.

de la lessive de soude, jusqu'à ce que la coloration bleue, due à l'action de l'alcali, disparaisse à peine par l'agitation. A ce moment, on introduit, toujours par la tubulure, 3 grammes de magnésie qui doit colorer la masse en bleu (1).

Le volume du liquide doit atteindre 450 à 500 centimètres cubes.

On le complète avec de l'eau si cela est nécessaire.

Avec cette quantité de liqueur à distiller, on n'a plus à redouter les soubresauts.

On agite la cornue et on chauffe de façon à dégager la totalité de l'ammoniaque en une heure un quart à une heure et demie.

Inutile d'ajouter que l'ammoniaque est absorbée par 100 centimètres cubes d'acide titré.

Il faut veiller avec le plus grand soin à n'employer que des réactifs exempts d'ammoniaque et d'acide nitrique.

Voici, résumés sous forme de tableau comparatif, les résultats des analyses qui ont été exécutées en se conformant aux indications que nous venons d'exposer.

TABLEAU

(1) Nous dirons ici que c'est après avoir très étudié la question, que nous avons abandonné l'emploi exclusif de la soude pour provoquer le dégagement de l'ammoniaque, parce que celle-ci, comme la potasse, d'ailleurs, a deux inconvénients sérieux. D'abord parce qu'il faut éviter de pousser trop vivement l'ébullition sous peine d'entraîner, malgré les précautions prises, des quantités importantes d'alcali; ensuite parce que si on fait usage d'une liqueur alcaline renfermant des carbonates, le départ des dernières traces d'ammoniaque est long et difficile. La magnésie n'offre aucun de ces désagréments.

NATURE de la substance analysée.	MÉTHODE dite de la chaux sodée.	PROCÉDÉ SJELDGAARD, avec le mercure.	MÉTHODE AU SULFATE DE POTASSE.			MÉTHODE AU PHOSPHATE DE SODÉ.		
			Avec 40 gr., la décoloration est obtenue en 1 à 2 heures.	Avec 5 gr., la décoloration est obtenue en 2 à 3 heures.	Avec 2 gr., la décoloration est obtenue en 2 h. 1/2 à 3 h. 1/2.	Avec 1 gr., la décoloration est obtenue en 3 à 4 h. 1/2.	Avec 2 gr., la décoloration est obtenue en 1 à 2 heures.	Avec 1 gr., la décoloration est obtenue en 2 h. 1/2 à 3 h.
Azote 0/0.								
Corne n° 1.....	13.00	13.00	13.15	13.15	13.20	13.20	13.20	13.20
Viande n° 1.....	10.31	10.33	10.41	10.45	10.45	10.45	10.40	10.45
— n° 2.....	8.65	8.65	8.75	8.75	8.80	8.80	»	»
— n° 3.....	9.50	9.45	9.30	9.40	9.50	9.55	9.60	9.50
Sang desséché n° 1.....	11.40	11.35	11.40	11.45	11.50	11.50	»	»
— n° 2.....	10.45	10.45	10.35	10.55	10.60	10.65	10.65	10.60
— n° 3.....	11.30	11.15	11.05	11.10	11.15	11.20	»	»
Egrais de poisson n° 1.....	8.95	8.85	8.95	9.00	9.05	9.00	9.05	9.00
— n° 2.....	9.95	9.90	10.00	10.00	10.00	10.00	»	»
— n° 3.....	10.15	10.00	10.00	10.00	10.10	10.15	10.15	10.10
Colombine n° 1.....	6.95	6.90	»	»	7.15	»	7.15	7.20
— n° 2.....	6.37	6.37	»	»	»	»	6.20	6.20
Tourteau.....	5.25	5.25	»	»	5.25	»	5.20	5.25
Egrais n° 1.....	2.15	1.95	»	»	2.15	»	2.20	2.15
— n° 2.....	8.85	8.80	»	»	8.85	»	8.80	8.95
— n° 3.....	1.90	1.90	»	»	1.95	»	1.95	1.95

Il résulte de la lecture de ce tableau que les proportions d'azote trouvées sont supérieures, ou tout au moins égales dans la méthode que nous proposons, comparées à celles obtenues par la chaux sodée ou par le procédé Kjeldahl.

Elle offre, en outre, sur ce dernier procédé, plusieurs avantages qui sont à considérer, car on n'a plus à redouter les soubresauts dus à l'emploi d'un sel insoluble dans l'acide sulfurique, ni l'usage du sulfure de sodium qui est si désagréable. Enfin les entraînements d'alcali ne sont plus à craindre et, à la reprise par la soude, on n'éprouve point de difficultés pour faire dégager les dernières traces d'ammoniaque.

En résumé, nous pensons avoir contribué par cette étude à éclairer l'emploi d'un procédé encore discuté dans ses résultats et de l'avoir modifié d'une façon avantageuse tant sous le rapport de la facilité de l'exécution que pour la plus grande exactitude des dosages.

N° 119. — Sur le dosage de la caféine dans le thé ;
par **MM. A. PETIT et P. TERRAT.**

Lorsqu'on épuise du thé sec par du chloroforme, ce véhicule, malgré son grand pouvoir dissolvant pour la caféine, n'enlève qu'une très faible proportion de cette substance, et c'est sans doute pour obvier à cet inconvénient que certains auteurs recommandent l'addition de chaux ou de magnésie dans le but évident de déplacer la caféine de sa combinaison.

Commaille, entre autres (1), fait avec le thé et la magnésie une pâte ferme qu'il abandonne à elle-même pendant vingt-quatre heures. Il dessèche au bain-marie et épuise ensuite par le chloroforme.

Ce procédé, devenu classique, est loin de donner des résultats exacts et concordants, comme le prouve le tableau ci-joint ; nous avons, en effet, pour un thé renfermant 2^{gr},50 0/0 de caféine, obtenu successivement 0^{gr},30 et 1^{gr},20, suivant les conditions de l'expérience.

A vrai dire, cette observation n'est point nouvelle, et des expériences auxquelles s'est livré M. le Dr Paul (2) qui s'est occupé spécialement de la question, il résulterait que la magnésie et la chaux

(1) CHEVALLIER et BAUDRIMONT, 6^e édit., p. 1314.

(2) *The pharmaceutical Journal and transactions*, n° 1083, mars 1891 ; et *Journ. de Ph. et de Ch.*, 5^e série, t. 23, p. 597.

surtout ont la propriété de retenir la caféine lorsqu'on emploie le chloroforme pour s'en emparer. Ce chimiste conclut à l'impossibilité de faire usage du chloroforme pour le dosage de la caféine dans le thé et lui substitue l'alcool qui ne présenterait pas le même inconvénient.

L'emploi de l'alcool à 80° et à 60° nous a, en effet, donné des résultats à peu près satisfaisants, tandis que pour l'alcool à 98° nous avons constaté une très grande perte.

La caféine se combine-t-elle vraiment à la chaux et à la magnésie ?

Pour élucider cette question nous avons fait, avec de la magnésie calcinée, de la chaux éteinte et de la caféine parfaitement sèche, deux essais en opérant comme dans le procédé Commaille, c'est-à-dire que nous avons préparé une pâte humide qui a été desséchée au bain-marie et épuisée par le chloroforme. Dans ces deux essais nous avons retrouvé la caféine mise en expérience.

Nos résultats ne sont donc pas d'accord avec ceux obtenus par M. le Dr Paul, qui, pour un mélange de caféine et de chaux, a constaté une perte de 27 0/0 et de 0^{re},80 0/0 seulement avec la magnésie.

Ainsi donc, dans les conditions de l'expérience, il n'y a pas de combinaison et on ne saurait invoquer le fait pour expliquer le faible rendement obtenu lorsqu'on se sert de chloroforme pour épuiser le thé.

D'autre part, si, au lieu de faire agir le chloroforme sur du thé sec, on opère sur du thé humide, on obtient dans ce cas un rendement qui n'est dépassé par aucun autre procédé.

Ce mode opératoire recommandé autrefois par MM. A. Petit et Legrip (1) paraît être, si nous nous en rapportons aux derniers travaux sur le dosage de la caféine dans le thé ou le kola, peu connu ou peu employé. La raison en est probablement dans l'idée préconçue que le chloroforme ne saurait épuiser complètement une substance renfermant encore beaucoup d'eau ; il est de règle en effet de dessécher les corps avant de faire agir sur eux soit le chloroforme, soit l'éther. Si cette façon de faire est sans inconvénient pour certains dosages, il n'en est pas de même pour le thé et la présence de l'eau ou d'un liquide suffisamment aqueux est indispensable pour obtenir un bon résultat.

L'eau, en effet, dissocie la caféine de sa ou de ses combinaisons et permet ainsi au chloroforme de s'en emparer.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1877, p. 290.

Pour démontrer cette action de l'eau, nous avons multiplié les essais.

Comme il serait trop long d'entrer dans le détail de toutes les expériences auxquelles nous nous sommes livrés sur un thé renfermant 2^{gr},50 de caféine pour 100 grammes, nous en donnons le résultat sous forme de tableau.

procédés employés.	RÉSULTATS rapportés à 100 grammes de thé.
Thé sec épuisé par le chloroforme anhydre.....	gr. 0,18
— — hydraté.....	0,32
— — bouillant.....	0,48
Thé humide épuisé par le chloroforme (procédé Petit et Legrip).....	2,50
Procédé Grandval et Lejoux (thé sec et ammoniac).....	2,44
Procédé Commaille. { Après dessiccation complète du mélange.....	0,30
{ Le mélange étant encore légèrement humide....	1,30
{ Le mélange étant très humide.....	2,50
Thé traité par l'eau bouillante, desséché, puis épuisé par le chloroforme.....	0,30
Thé traité par l'eau bouillante, desséché, mouillé, puis épuisé par le chloroforme.....	2,50
Thé, chaux et eau en consistance de pâte humide, dessiccation et épuisement par le chloroforme.....	0,30
Thé, chaux et eau en consistance de pâte humide, dessiccation, addition d'eau et épuisement par le chloroforme.....	2,47
Thé sec épuisé par l'alcool à 98°.....	0,88
— — — à 80°.....	2,38
— — — à 60°.....	2,36
Thé sec et magnésie épuisé par l'alcool à 98°.....	0,76
— — — à 80°.....	2,34
— — — à 60°.....	2,38
1 gr. caféine sèche, 4 gr. chaux éteinte et eau en consistance de pâte humide, dessiccation et épuisement par le chloroforme.....	0,997
1 gr. caféine sèche, 4 gr. magnésie calcinée et eau en consistance de pâte humide, dessiccation et épuisement par le chloroforme.....	0,993

Les chiffres consignés dans ce tableau nous ont permis d'établir :

1° Que la magnésie et la chaux ne contractent pas de combinaison avec la caféine dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en se plaçant dans les conditions du procédé Commaille ;

2° Que la chaux et la magnésie sont inutiles, puisque par leur emploi on n'obtient pas plus de caféine qu'en leur absence, et que de plus, elles ne répondent pas au but qu'on s'était proposé en les recommandant, puisqu'elles ne déplacent pas la caféine de sa combinaison.

3° Que si le procédé Commaille fournit des résultats variables, cela n'est pas dû, comme le croit M. le Dr Paul, à une combinaison de caféine et de magnésie insoluble dans le chloroforme, mais bien à l'insolubilité dans ce dissolvant de la combinaison dans laquelle la caféine se trouve engagée dans le thé ; d'où la nécessité, la magnésie étant sans action à ce point de vue, de dissocier cette combinaison par l'eau.

4° La nécessité d'opérer sur du thé humide, puisque le thé traité par l'eau et desséché se conduit avec le chloroforme comme le thé sec ; en effet, pendant la dessiccation, la caféine qui avait été dissociée de sa combinaison, se combine à nouveau.

5° La nécessité, si l'on se sert d'alcool pour opérer l'épuisement, d'employer un alcool suffisamment aqueux, puisque l'alcool presque anhydre (98°) ne fournit qu'un très faible rendement.

Nous trouverons encore une preuve de l'action de l'eau dans le procédé Grandval et Lajoux (1). Ces chimistes croyant la présence d'un alcali nécessaire et voulant éviter, en employant la chaux ou la magnésie, ce qu'ils appellent des combinaisons que le chloroforme ne dédouble pas, substituent l'ammoniaque à ces deux bases dans la proportion de 20 grammes pour 100 grammes de substance. Ils font, avec de l'ammoniaque, de l'éther et du thé, un mélange qu'ils épuisent par le chloroforme à l'aide d'un percolateur. Ce procédé ne fournissant pas un résultat plus élevé que le procédé Petit et Legrip, il semble évident que l'ammoniaque ne joue aucun rôle et que l'eau seule de la solution ammoniacale a suffi à dissocier la combinaison de caféine.

Nous avons vu que l'emploi de l'alcool à 80° et à 60° permet d'obtenir des résultats à peu près satisfaisants, mais ce procédé est beaucoup plus long que celui au chloroforme et l'obtention de caféine pure singulièrement plus difficile. Du reste, il n'y a plus lieu de faire usage de l'alcool, maintenant que nous avons indiqué les conditions dans lesquelles il faut employer le procédé au chloroforme si l'on veut éviter les causes d'erreur signalées.

Le procédé Petit et Legrip, dans ses détails, est le suivant : on prend 25 grammes de thé pulvérisé, on le traite par 3 fois son poids d'eau bouillante, on laisse le tout en contact pendant un quart d'heure en agitant de temps en temps et on évapore le mélange ainsi obtenu au bain-marie jusqu'à ce que, sans donner lieu à un écoulement de liquide, le thé pressé entre les doigts laisse encore suinter l'eau. On introduit ce thé très humide dans une allonge, on

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 5^e série, t. 27, p. 545.

tasse assez fortement et on épuise par le chloroforme. On continue l'épuisement jusqu'à ce que le résidu laissé par le chloroforme, repris par l'eau bouillante, filtré, ne donne ni précipité ni louche par l'addition d'une solution de tannin. On distille le chloroforme, on reprend le résidu par l'eau bouillante, on filtre sur un papier mouillé, on lave avec soin et on évapore la solution au bain-marie.

En général, la caféine ainsi obtenue est assez pure pour pouvoir être pesée directement.

Pour se débarrasser de la chlorophylle qui souille parfois le produit, on peut employer le moyen suivant proposé par MM. Grandval et Lajoux : on dissout à froid la caféine impure dans 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/10°, on laisse en contact pendant quelque temps, on filtre à nouveau, on neutralise l'acide sulfurique par l'ammoniaque et on évapore jusqu'à dessiccation complète. On reprend le résidu par le chloroforme, on évapore la solution chloroformique à une très basse température et on pèse la caféine obtenue. Ce *modus faciendi*, appliqué avec tous les soins qu'il comporte, donne de bons résultats.

Nous nous sommes étendus plus que nous aurions voulu sur ce sujet, mais le thé étant une marchandise sujette à expertise, nous avons jugé bon de mettre les chimistes, qui peuvent être appelés comme experts à se prononcer sur la valeur d'un thé, en garde contre les erreurs possibles en suivant le principe de la méthode Commaille.

Le procédé Petit et Legrip est d'une grande simplicité, n'exige pas d'appareils spéciaux (percolateur, perforateur, etc.) et peut être pratiqué dans le plus modeste laboratoire. Ajoutons que ce procédé, appliqué au dosage de la caféine dans le kola frais, est particulièrement avantageux. Il suffit en effet (les noix de kola fraîches renfermant environ 50 0/0 d'eau), de râper finement les noix et d'opérer l'épuisement avec le chloroforme sur la pulpe ainsi obtenue.

Nous avons tout lieu de croire que les observations présentées dans le cours de cette note, à propos du dosage de la caféine dans le thé, sont applicables également au dosage de la même substance dans le café, le kola, le maté et le guarana, et que le procédé Petit et Legrip est d'une application générale.

Nous nous proposons de vérifier le fait dans de nouvelles expériences.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Recherches réfractométriques ; I. F. EYKMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 52). — L'auteur a donné précédemment pour le calcul de réfractions moléculaires la formule

$$\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot VM.$$

Il l'a appliquée à l'étude d'un certain nombre de paraffines et déduit de ses recherches la conclusion suivante : pour les paraffines à l'état liquide, du moins à partir du sixième terme, la variation de la réfraction et de la dispersion moléculaire entre deux corps homologues est constante.

Pour la formule proposée, leurs valeurs sont les suivantes :

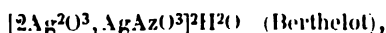
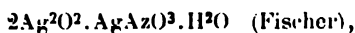
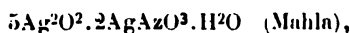
β	10,431
α	10,260
A	10,052
$\beta - \alpha$	0,171

Ces valeurs sont indépendantes de la température et exactes à une unité près du troisième ordre. On a alors pour les $2CH^3$ ou H^2 terminant la chaîne des paraffines, les valeurs

	β .	α .	A.	$\beta - \alpha$.
CH^3	12.285	12.105	11.885	0.180
H^2	3.71	3.69	3.67	0.020

E. BLAISE.

Sur un peroxyazotate d'argent ; E. MULDER et J. HERINGA (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 1). — Dans l'électrolyse de l'azotate d'argent en solution aqueuse, il se dépose à l'anode un composé noir, découvert par Ritter en 1804. On a attribué à ce corps des formules très variables :



et l'auteur en a repris l'étude. L'électrolyse a été effectuée dans un

vase en platine, comme cathode, renfermant un réservoir en verre placé au-dessous de l'anode constituée par un fil de platine.

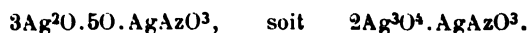
Dans certaines expériences, on a laissé la liqueur s'acidifier par suite de l'électrolyse; dans d'autres, elle a été maintenue constamment neutre; enfin on a fait varier la concentration de la solution d'azotate d'argent.

Lorsqu'on opère en liqueur acide, on voit se déposer à l'anode de longues aiguilles brun-noir, à éclat très vif, constituées par des octaèdres accolés; on les recueille, on les lave et on les sèche sur du papier à filtrer. Si l'on veut opérer en liqueur neutre, on ajoute directement du carbonate d'argent dans l'électrolyte, ou on en soustrait une partie qu'on neutralise de même et que l'on reverse ensuite au voisinage de l'anode.

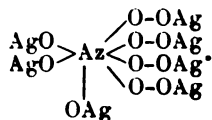
Dosages. — Il faut doser l'argent, l'azote et l'hydrogène; quant à l'oxygène, il se divise en deux fractions: l'une, qui se dégage facilement, dite oxygène excédant, et l'autre, fixe, combinée à l'argent, à l'azote et à l'hydrogène. Pour le détail de ces divers dosages, nous renvoyons à l'original.

Les auteurs ont constaté en outre que tout l'oxygène formé à l'anode n'entre pas en réaction, il s'en dégage une partie; il n'y a pas, en effet, de rapport constant entre le poids du composé formé et le poids de l'argent déposé sur la cathode.

Les résultats numériques obtenus conduisent à la formule



et le corps pourrait répondre à la constitution suivante :

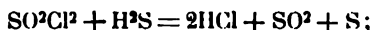


La quantité d'eau renfermée dans le composé semble négligeable.

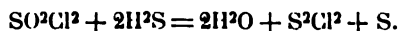
Il semble, d'autre part, exister un maximum de concentration de l'électrolyte coïncidant avec un maximum de production du composé noir, et un minimum de décomposition spontanée de ce dernier. Cette décomposition est d'ailleurs très faible et ne devient notable que vers 90 à 100°; elle peut être conduite de telle sorte qu'il reste un squelette en argent des aiguilles noires primitives. E. BLAISE.

Action de quelques composés hydrogénés sur le chlorure de sulfuryle; A. BESSON (*C. R.*, t. 122, p. 467). — L'hydrogène sulfuré sec réagit à froid sur le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 et si

l'on abandonne à la température ordinaire (10° environ) des tubes scellés contenant le chlorure, saturé au préalable par l'hydrogène sulfuré, au sein d'un mélange réfrigérant, on voit la teinte du liquide, d'abord incolore, passer peu à peu, dans l'espace de quelques jours, au jaune d'or et du soufre se déposer. A l'ouverture des tubes, il se dégage des gaz chlorhydrique et sulfureux, de sorte que la réaction principale peut se formuler :



mais on constate en même temps la production de chlorure de soufre S^2Cl^2 et la proportion de ce dernier corps augmente avec la température à laquelle on a effectué la réaction; l'équation suivante rend compte de la formation du chlorure S^2Cl^2 :



La production simultanée d'eau est manifeste, car, si la réaction a lieu à froid, on voit nager à la surface du liquide des vésicules sphéroïdales aqueuses, qui se maintiennent longtemps en cet état; l'eau réagit en effet, très lentement à froid, sur le chlorure de sulfuryle.

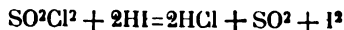
Le gaz bromhydrique sec réagit sur SO^2Cl^2 et, soit que l'on opère en chauffant doucement au bain-marie ou à la température ordinaire (10° environ) en abandonnant en tubes scellés du gaz bromhydrique dissous dans du chlorure de sulfuryle, ou que l'on effectue la même réaction à 0°, il n'y a que la vitesse de la réaction qui soit différente et le résultat est toujours le même : mise en liberté de brome et dégagement de SO^2 . Quant au liquide restant, distillé au bain-marie (température d'ébullition de $\text{SO}^2\text{Cl}^2 = 70^\circ$) ou distillé dans le vide (entre 20 et 30°) ou même vaporisé dans le vide à froid, il ne laisse aucun résidu, si ce n'est parfois une gouttelette d'un liquide qui paraît être du bromure de soufre, car il se décompose au contact de l'eau avec mise en liberté de soufre, ce qui n'aurait pas lieu avec un dérivé bromé de SO^2Cl^2 . Cependant Odling a décrit le bromure de sulfuryle sous forme d'aiguilles blanches, volatiles, qui se produiraient quand on expose au soleil un mélange de SO^2 et Br.

Sestini n'a pas constaté de changement de teinte de SO^2 liquide, additionné de brome, en tubes scellés au soleil.

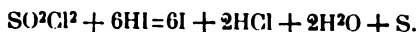
En opérant au soleil, l'auteur n'a pu changer le sens de la réaction du gaz bromhydrique sur le chlorure de sulfuryle. Même au bout d'un an, le liquide est encore coloré et la réaction est simplement



L'acide iodhydrique réagit énergiquement sur le chlorure de sulfuryle, dans un mélange de glace et de sel. La réaction principale est



mais en même temps, l'acide iodhydrique agit comme réducteur



L'hydrogène phosphoré sec réagit à froid sur le chlorure de sulfuryle, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un précipité jaune rougeâtre qui, chauffé dans le vide à 100°, donne un sublimé cristallin jaune de Ph^4S^8 et laisse comme résidu du phosphore rouge.

Le liquide au sein duquel s'est effectué le dépôt jaune rougeâtre contient un excès de chlorure de sulfuryle, de l'oxychlorure de phosphore, et un résidu huileux qui, débarrassé de traces de composés volatils à 100° dans le vide, puis repris par l'eau, présente les caractères de l'acide phosphoreux.

P. ADAM.

Sur un carbonate chromeux ammoniacal cristallisé; Georges BAUGÉ (*C. R.*, t. 122, p. 474). — Pour obtenir ce sel double, on prépare d'abord l'acétate chromeux de M. Moissan. Pour cela on attaque à chaud par l'acide chlorhydrique concentré le dichromate de potassium, ce qui fournit une solution de chlorure chromique qui, par le refroidissement, abandonne la majeure partie du chlorure de potassium qu'elle contient.

Cette solution très acide, mise en contact de zinc grenailé purifié, se transforme en chlorure chromeux qui, par double décomposition avec l'acétate de sodium, donne un précipité d'acétate chromeux.

On additionne ce sel, bien lavé, d'eau privée d'air, de manière à en faire une bouillie claire que l'on siphonne par pression d'hydrogène pur dans un ballon plein de ce même gaz.

Après repos, on décante de la même manière l'eau surnageante et l'on ajoute au sel de l'ammoniaque concentrée en quantité suffisante pour le dissoudre par agitation. On peut aussi employer, pour faire cette solution, l'alcool ammoniacal concentré.

On substitue alors au courant d'hydrogène un courant d'acide carbonique privé d'oxygène et l'on voit peu à peu se déposer au fond du ballon une poudre cristalline. On arrête le courant de gaz carbonique avant la saturation complète et l'on rétablit le courant d'hydrogène. On lave ensuite le précipité par décantation avec de

l'eau bouillie ammoniacale puis de l'alcool de plus en plus concentré, enfin de l'éther. On termine la dessiccation en se débarrassant de l'éther dans le ballon même par un courant d'hydrogène ammoniacal.

On peut aussi obtenir ce composé en faisant bouillir dans un courant d'hydrogène la solution ammoniacale d'acétate chromeux avec une solution de carbonate de sodium bouillie et refroidie dans l'hydrogène. Il suffit d'avoir soin de ne pas prolonger l'ébullition afin de conserver la liqueur ammoniacale.

Propriétés. — Le carbonate chromeux ammoniacal est une poudre jaune cristallisée. Au microscope, ces cristaux ressemblent beaucoup à ceux d'acide urique; ils forment comme eux des groupements en houppes tout à fait caractéristiques.

Ce sel est un réducteur énergique.

Dans l'air à froid, il donne tout de suite de l'hydrate bleu de sesquioxyde de chrome en perdant de l'ammoniaque. Dans l'air et dans l'hydrogène à chaud il abandonne du sesquioxyde vert.

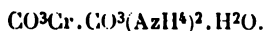
Le chlore l'attaque au rouge sombre, en produisant du chlorure chromique anhydre.

L'hydrogène sulfuré, au-dessous du rouge sombre, donne du sesquisulfure de chrome.

A l'abri de l'oxygène, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le décomposent en donnant des liqueurs bleues.

Enfin, débarrassé de toute trace d'eau d'interposition, il présente, en présence de l'air, une stabilité assez grande.

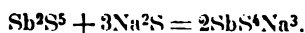
L'analyse assigne à ce composé la formule



P. ADAM.

Sur la préparation du sulfoantimoniate de sodium (sel de Schlippe); L. PRUNIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 3, p. 289).

— On fond le sulfure d'antimoine dans le tiers de son poids de soufre; on obtient un produit foncé principalement formé de pentasulfure Sb^5S^5 . La masse pulvérisée est traitée à l'ébullition en évitant l'accès de l'air, par deux parties de monosulfure de sodium cristallisé dissous dans 15 parties d'eau. Le pentasulfure se combine au sulfure de sodium



On laisse refroidir, on filtre, on concentre à moitié et on obtient par refroidissement une abondante cristallisation de sel de Schlippe.

P. ADAM.

Dérivés ammoniacaux de quelques sucres; C. A. LOBRY de BRUYN et VAN LEENT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 81; voir *Bull.*, t. 15, p. 618). — *Mannose*. — La solution de mannose dans l'ammoniaque méthylalcoolique, placée dans un exsiccateur et amorcée avec un cristal (obtenu en précipitant une fraction par l'éther), dépose une poudre cristalline blanche, fusible à 158° avec décomposition. Le corps obtenu résulte de la combinaison de 1 molécule d'ammoniaque et de 2 molécules de mannose, avec élimination de 1 molécule d'eau : $\alpha_D = -28^\circ,3$.

Sorbose. — En opérant de même que pour la mannose, on obtient une osamine très instable, perdant continuellement de l'ammoniaque.

Les auteurs ont reconnu, de plus, qu'en portant à l'ébullition la solution méthylalcoolique de galactosamine, celle-ci perd de l'ammoniaque et qu'on obtient un corps cristallisé présentant la même composition que le dérivé ammoniacal du mannose : $\alpha_D = +22^\circ$.

E. BLAISE.

Action des alcalis sur les sucres; C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda VAN EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 92). — Les auteurs publient quelques résultats qu'ils ont obtenus en soumettant divers sucres à l'action de l'oxyde de plomb hydraté. Ils ont employé un poids d'oxyde égal au dixième de celui du sucre et les liqueurs ont été portées à 100° pendant une heure. Ils espéraient pouvoir ainsi séparer facilement à l'état de sels de plomb, les acides formés dans l'action des alcalis sur les sucres, mais l'expérience a montré que l'oxyde de plomb ne réagit pas comme les alcalis ou la chaux. C'est ainsi que le glucose donne du mannose, mais pas de fructose, et ce dernier, quoique transformé, ne donne ni glucose, ni mannose.

Les auteurs ont constaté en outre que les alcalis et l'oxyde de plomb donnent, en réagissant sur le lactose, du galactose qui a été isolé à l'état cristallisé. Dans les mêmes conditions, le maltose donne du glucose.

E. BLAISE.

Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; W. Alberda VAN EKENSTEIN et C. A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 97). — Les auteurs, dans le but de séparer avec facilité les divers sucres, ont préparé un certain nombre d'hydrazines nouvelles et étudié les hydrazones qu'elles fournissent.

Hydrazines et hydrazones seront étudiées en détail dans un mémoire ultérieur.

E. BLAISE.

Action de l'acide azotique réel sur les mono- et diméthylamides; A. P. N. FRANCHIMONT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 61). — Dans un mémoire précédent (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 140), l'auteur a déjà étudié cette question. Il publie cette fois un grand nombre d'essais nouveaux. Divers cas sont à distinguer :

1° Ni la mono- ni la diméthylamide ne sont attaquées. Tel est le cas de la méthyl- et de la diméthylnitrobenzamide. Les éthers méthyl- et éthylique des acides méthyl- et diméthylloxamiques semblent résister également à l'action de l'acide azotique. La méthyltrichloracétamide est légèrement attaquée, tandis que le dérivé diméthylé reste intact; de même la diméthylloxamide donne un dérivé dinitré, alors que l'acide nitrique ne réagit pas sur la tétraméthylloxamide ;

2° La méthylamide est décomposée en protoxyde d'azote, acide et azotate de méthyle, et la diméthylamide fournit l'acide et de la diméthylnitramine. Exemples : méthylamides des acides acétique, triméthylacétique, heptylique, succinique, diméthylmalonique, aminoformique ;

3° La monométhylamide donne un dérivé nitré et la diméthylamide est décomposée en acide et diméthylnitramine. Exemple : méthylamides des acides phényl- et éthylsulfoniques et de l'acide sulfurique ;

4° La monométhylamide donne un dérivé nitré et la diméthylamide fournit le même corps par suite de l'oxydation d'un des CH_3 qui est remplacé par un AzO^2 . Exemples : méthylamides de l'acide picrique, des ortho- et paradinitrocrésols, du trinitrométacrésol et éthers méthyl- et éthylique des acides mono- et diméthylaminoformiques.

L'auteur attribue la diversité d'action de l'acide azotique à la négativité plus ou moins grande de l'acidyle. Il considère comme particulièrement curieuse l'action de l'acide azotique sur les dérivés indiqués au paragraphe 4, mais il est à remarquer que les méthylaminoformiates (uréthanes) sont des amides d'une espèce un peu particulière et que les amides du genre de la picramide sont en réalité des nitramines.

E. BLAISE.

Action de l'acide azotique réel sur l'oxalpipéridide; A. P. N. FRANCHIMONT et H. VAN ERP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 66). — L'oxalpipéridide a été obtenu par ébullition d'un mélange d'éther oxalique et de pipéridine. Ce corps se dissout sans décomposition dans l'acide azotique. Au bout de quelques jours, il se forme dans

le liquide des cristaux qui semblent constitués par une combinaison du pipéridide avec 2 molécules d'acide azotique. Cette combinaison est très instable et décomposée par les alcalis avec régénération du pipéridide.

Le groupement azoté n'est donc pas attaqué et semble protégé par le groupe CO-CO. On a vu dans le mémoire précédent que le groupe CO-O-CⁿH²ⁿ⁺¹ semble exercer une action inverse (Uréthanes, § 4).

E. BLAISE.

Action de l'acide azotique réel sur quelques pipéridides; A. P. N. FRANCHIMONT et H. J. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 69). — *Pipéryluréthane*. — Comme les autres uréthanes, elle est attaquée par l'acide azotique avec formation de nitrodéhydro-pipéryluréthane.

Trichloracétopipéridide. — On l'obtient en versant peu à peu une solution éthérée de chlorure de trichloracétyle dans une solution éthérée de pipéridine refroidie dans la glace. Le chlorhydrate de pipéridine qui se dépose est séparé et l'éther évaporé. Le résidu est repris par l'eau et la liqueur est épuisée par l'éther qui abandonne le pipéridide par évaporation. Celui-ci est enfin décoloré par ébullition de la solution éthérée avec du noir animal. Ce corps fond à 45°, il est insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, le benzène, l'éther et l'éther de pétrole; il reste facilement en sursaturation dans ces deux derniers solvants.

Ce pipéridide n'est attaqué par l'acide azotique que par un contact prolongé, de même que la méthyltrichloracétamide.

La protection apportée par le groupe CCl₃-CO n'est donc pas absolue.

Benzènesulfonepipéridide. — Il est attaqué par l'acide azotique avec formation de nitropipéridine; cette action est absolument comparable à celle que fournit l'acide azotique avec la diméthylbenzène sulfamide.

Picrylpipéridide. — L'acide azotique réagit très vivement sur ce corps; en versant immédiatement la liqueur dans l'eau glacée, on obtient un corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges, fusibles à 195°. Ce corps est probablement le picrylnitrodéhydro-pipéridide.

L'acide azotique réel réagit donc sur les dérivés pipéridiques comme sur les dérivés de la diméthylamine.

E. BLAISE.

Réduction de la méthylbutylnitramine ; A. P. N. FRANCHI-MONT et H. VAN ERP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 317). — La nitramine a été décrite dans un précédent mémoire. Les auteurs ont constaté qu'on pouvait la solidifier ; elle fond vers 60°.

Pour la réduire, on en dissout 25 grammes dans 200 centimètres cubes d'eau ; on ajoute 125 grammes d'acide acétique, puis peu à peu, en maintenant la température entre 0° et 10°, 125 grammes de poudre de zinc. On filtre la liqueur, on ajoute de la lessive de soude en quantité suffisante pour redissoudre l'oxyde de zinc précipité et on distille en recueillant dans l'acide chlorhydrique ; celui-ci est évaporé et le résidu distillé avec de la chaux sodée. On recueille sur de la potasse concassée et on redistille. On obtient ainsi un mélange d'hydrazine et d'amine. Pour les séparer, on chauffe pendant trois heures au bain-marie le mélange avec son poids d'éther oxalique ; par refroidissement, il se dépose des cristaux d'oxalyl-méthylbutylhydrazide $(\text{CO-AzH-Az} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix})_2$.

Ce corps fond à 156° et se dissout assez bien dans l'alcool chaud ; il est presque insoluble dans l'éther et surtout dans l'eau. Pour obtenir l'hydrazine, on fait bouillir l'hydrazide avec de la potasse aqueuse et on distille en recueillant dans l'acide sulfurique étendu ; on distille de nouveau en présence d'un excès de potasse et on répète trois fois cette opération ; on termine la dessiccation au moyen de la baryte.

La méthylbutylhydrazine est un liquide incolore, à odeur d'amine grasse, bouillant à 50,5-51° sous 38 millimètres. $D = 0,8092$ à 15°. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son chlorhydrate est déliquescent et son chloroplatinate cristallise difficilement.

Par oxydation de l'hydrazine en solution éthérée, au moyen de l'oxyde de mercure, on obtient la tétrazone. Celle-ci bout à 119-120° sous 18 millimètres et constitue un liquide à faible odeur alcaline. $D = 0,8798$ à 15°. Elle est très peu soluble dans l'eau, possède une réaction alcaline, ne réduit pas la liqueur de Fehling, même à l'ébullition, mais réduit, au bout de quelques jours, l'azotate d'argent ; les acides minéraux la décomposent avec dégagement gazeux. L'acide picrique et le chlorure de platine ne donnent pas de composé défini.

La liqueur d'où l'on a séparé l'hydrazine renferme l'éther méthylbutyloxamique fourni par la méthylbutylamine. On le fait bouillir avec de la potasse et on distille. On obtient ainsi un mélange d'amine et d'hydrazine. Pour obtenir l'amine pure, on traite par

l'azotite de sodium le mélange des chlorhydrates ; l'hydrazine est détruite et l'amine transformée en nitrosamine qu'on décante et qu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Par évaporation et distillation avec de la potasse, on obtient la méthylbutylamine. C'est un liquide incolore, à odeur ammoniacale, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle bout à 90,5-91°,5 sous 764 millimètres. $D = 0,7375$ à 15°. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, quoique Zublin ait attribué cette propriété à la butylamine normale, ce qui d'ailleurs a été reconnu inexact par les auteurs.

Le chlorhydrate fond à 170-171° ; il est très soluble dans l'eau et l'alcool et presque insoluble dans le sulfure de carbone. Le chloroplatinate, soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, se présente en faisceaux d'aiguilles et fond à 203° en se décomposant.

En traitant le chlorhydrate par l'azotite de sodium, on obtient la nitrosamine ; c'est un liquide jaune, à odeur de menthe, peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. $D = 0,9360$ à 15°. Elle distille sans décomposition sensible à 199-201° sous 767 millimètres.

La comparaison des points d'ébullition des diméthylamine, méthyléthylamine et méthylbutylamine permet de prévoir que le point d'ébullition de la méthylpropylamine sera voisin de 62-63°.

E. BLAISE.

Contribution à l'étude des corps aromatiques nitrés ; C. A. LOBRY de BRUYN et F. H. VAN LEENT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 84). — Les auteurs ont fait des recherches sur l'action de l'acide chlorhydrique sur les dérivés nitrés à haute température.

Trinitrobenzène 1.3.5. — Chauffé à 260° pendant deux à trois heures avec de l'acide chlorhydrique, il donne le trichlorobenzène 1.3.5 et un peu de dérivé tétrachloré.

Dinitrobenzène 1.2. — Donne de même le dichlorobenzène correspondant.

Dinitrobenzène 1.3. — Fournit du dichlorobenzène 1.3 mélangé de dérivé trichloré.

Dinitrobenzène 1.4. — Il donne du dichlorobenzène correspondant impur, tandis que le parachloronitrobenzène fournit le dichlorobenzène 1.4 à l'état de pureté.

Tétranitronaphtalène 1.2.5.8. — Il se convertit en un tétrachloronaphtalène qui a probablement la même constitution.

L'acide trinitrobenzoïque 1.2.4.6, perdant CO_2 , se comporte comme le trinitrobenzène symétrique. Le trinitrobenzène reste

inattaqué à 220-230°; de même les nitrophénols qui, au-dessus de cette température, sont détruits. Enfin, l'orthodinitrobenzène, chauffé à 250-260° avec l'acide bromhydrique, donne le dérivé dibromé correspondant.

E. BLAISE.

Contribution à l'étude des corps aromatiques nitrés; H. VAN LEENT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 89). — Lorsqu'à une solution méthylalcoolique diluée et bouillante d'acide trinitrobenzoïque 1.2.4.6, on ajoute de la potasse caustique (1 mol. d'acide pour 2 d'alcali), on obtient, par refroidissement, des cristaux brun-rouge à éclat métallique. Ce corps, qu'on obtient encore en ajoutant du méthylate de sodium à une solution méthylalcoolique d'acide trinitrobenzoïque, répond à la composition suivante :

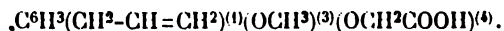


Contrairement au dérivé analogue obtenu avec le trinitrobenzène 1.3.5, il ne renferme pas d'eau.

Ce dérivé possède un goût amer. Chauffé sur une lame de platine, il fait explosion. Exposé aux rayons solaires, il prend superficiellement une teinte violette.

E. BLAISE.

Sur quelques dérivés de l'eugénol; Ch. GASMANN (*C. R.*, t. 122, p. 395). — *Acide eugénolacétique*



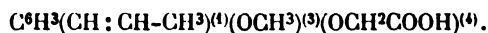
— Pour obtenir cet acide, on chauffe pendant une vingtaine d'heures à l'ébullition, un mélange de 65 grammes d'eugénol, de 130 grammes de soude caustique à 30,6 0/0 et de 37^{rr},5 d'acide monochloracétique. On laisse refroidir le mélange et l'on isole l'acide libre par addition de 111 grammes d'acide chlorhydrique, ce qui détermine sa précipitation en un amas cristallin. La marche de la réaction peut être contrôlée par des essais de copulation avec des sels diazoïques, essais qui ne réussissent qu'en présence d'eugénol qui doit disparaître à la fin de la réaction.

L'acide brut obtenu de la manière indiquée (la précipitation par l'acide chlorhydrique ayant été faite à froid) donne, après deux cristallisations, le point de fusion 75°.

L'acide eugénolacétique est facilement soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool, l'acétone, la benzine, la ligroïne et l'éther, difficilement soluble dans l'eau froide; il forme des sels avec les bases, dans lesquels l'acide carbonique ne le déplace pas.

Le sel de sodium est soluble dans l'eau ; il peut être précipité par le chlorure de sodium de sa solution.

Acide isoeugénolacétique :



— La transposition du groupe allylique en groupe propénylique peut être pratiquée de différentes manières. On obtient d'excellents rendements en suivant cette méthode :

On dissout 84 grammes de potasse caustique dans 122 grammes d'alcool amylique, puis on y introduit 40 grammes d'acide eugénol-acétique et l'on chauffe pendant vingt à vingt-quatre heures à 145° au bain d'huile ; on distille l'alcool amylique avec la vapeur d'eau ; le résidu se prend en masse en refroidissant, on y ajoute de la glace pulvérisée et, en maintenant à 0°-5°, on y ajoute lentement un mélange de 200 grammes d'acide chlorhydrique et de 100 grammes d'eau. On filtre la masse blanche cristalline, on la lave à l'eau et on la fait cristalliser dans l'alcool dilué. Il est absolument urgent d'observer la température de précipitation de 0°-5°, attendu qu'au-dessus de 5° on obtient un produit polymérisé auquel adhère un corps huileux. Cette précaution, du reste, est générale pour les dérivés isoeugénoliques et pour l'isoeugénol même (Tiemann).

La transposition peut être faite encore d'après la méthode suivante :

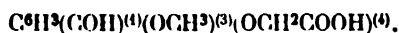
On dissout 2,5 parties de potasse dans 5 parties d'eau ; puis on y ajoute 1 partie d'acide eugénolacétique ; on mélange le tout soigneusement, on chauffe en remuant ou bien dix heures à 150°, ou rapidement à 200° en y restant une demi-heure ; on reprend par l'eau, on refroidit à 0°, on reste à cette température en ajoutant 6 parties d'acide chlorhydrique ordinaire, on filtre et l'on isole l'acide isoeugénolacétique en reprenant le produit lavé à l'eau froide par de l'eau à 70° qui dissout de l'acide eugénolacétique qui n'a pas réagi. Le reste est purifié par cristallisation dans l'alcool faible.

Lorsqu'on dissout 16 grammes d'isoeugénol dans 27 grammes de soude caustique de 30,6 0/0 et qu'on chauffe pendant quinze heures avec 10 grammes d'acide monochloracétique en se servant d'un réfrigérant ascendant, on peut isoler, avec 30 grammes d'acide chlorhydrique à froid (0°-5°), l'acide isoeugénolacétique, qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

L'acide isoeugénolacétique se présente en aiguilles blanches, fusibles à 92-94° ; il se dissout facilement dans les dissolvants organiques.

Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau, toutefois moins que ceux de son isomère allylique; la soude caustique les précipite de leur solution.

Acide vanilline-acétique



— L'oxydation de l'acide isoengénolacétique par le permanganate potassique est instantanée en solution aqueuse alcaline, neutre ou acide.

On dissout 21^{gr},6 d'acide isoengénolacétique dans une solution de 4 grammes de soude caustique dans 200 grammes d'eau, on refroidit avec de la glace et l'on y ajoute lentement en remuant la solution de 21^{gr},4 de permanganate de potasse dans 525 grammes d'eau et 16 grammes d'acide acétique à 50 0/0. Cet acide acétique peut être remplacé par un courant d'acide carbonique qu'on fait passer à travers les produits qui réagissent. Lorsque la couleur du permanganate a disparu, on fait bouillir, on sépare du peroxyde de manganèse par filtration à chaud, on sursature les eaux mères, évaporées partiellement, d'acide chlorhydrique, et l'on reprend par l'éther. La solution éthérée laisse comme résidu l'acide vanilline-acétique, contenant un peu d'acide vanillique-acétique qu'on sépare, grâce à son caractère plus acide, du produit principal ou encore par la réaction que donne l'acide vanilline-acétique avec les bisulfites alcalins. Après la filtration du peroxyde manganique, on fait bien de décolorer la solution par du noir animal.

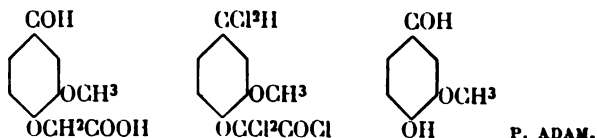
Cristallisé dans l'alcool, l'acide vanilline-acétique se présente en cristaux incolores (souvent un peu jaunâtres) à point de fusion 188°-190°. Il est soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans beaucoup d'autres dissolvants. Il n'est pas déplacé de ses sels par l'acide carbonique et forme facilement une combinaison bisulfite.

Ce corps est identique avec celui obtenu à l'aide de la vanilline avec l'acide monochloracétique, en solution alcaline.

L'oxydation par 8 dixièmes de partie d'acide chromique en solution acétique conduit au même résultat.

Si l'on chauffe 1 partie d'acide vanilline-acétique avec 2 à 3 parties de pentachlorure de phosphore jusqu'à liquéfaction complète, et qu'on verse le produit de la réaction dans l'eau bouillante, l'éther extrait de cette solution de la vanilline, qui a pu être caractérisée par ses propriétés. Comme produits accessoires, on a pu

remarquer la formation d'acide carbonique, ce qui permet d'admettre la possibilité de la réaction suivante :



Dosage de l'oxygène dans les eaux ; G. ROMIJN (*R. tr. ch., P.-B.*, t. 15, p. 76). — Ce dosage est basé sur l'oxydation de l'oxyde manganoux par l'oxygène contenu dans l'eau. On ajoute à celle-ci du chlorure manganoux et de l'iodure de potassium, puis du sel de Seignette destiné à empêcher la précipitation de l'oxyde, et de la lessive de soude. On agite et on laisse en repos pendant dix minutes. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique ; celui-ci, réagissant sur le bioxyde de manganèse formé, donne du chlore qui met en liberté une quantité d'iode correspondant à la proportion d'oxygène renfermée dans l'eau. L'iode est dosé au moyen de l'hyposulfite de soude.

Ce dosage s'effectue dans un appareil constitué par une ampoule de 220 centimètres cubes environ, terminé par deux tubes portant chacun un robinet. On introduit les réactifs par le tube supérieur qui est gradué, en ouvrant d'abord le robinet correspondant, puis le robinet inférieur. On perd ainsi chaque fois un volume connu de liquide qui est à retrancher du volume total mis en expérience.

E. BLAISE.

Sur la composition du grisou ; Th. SCHLÆSING fils (*C. R.*, t. 122, p. 398). — D'un très grand nombre d'analyses faites sur des échantillons provenant des mines françaises, il résulte que, dans la plupart des cas, le seul gaz combustible contenu dans le grisou est le méthane. Dans quelques cas seulement, il y avait un autre carbure, probablement de l'éthane.

L'azote existant dans les gaz de la houille provient de l'air atmosphérique, comme le prouve la proportion d'argon qu'il renferme.

P. ADAM.

Influence perturbatrice de l'acide sulfureux du gaz de houille sur le dosage de quelques corps ; moyen d'y remédier ; E. MULDER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 307). — Les expériences ont porté sur la calcination du carbonate de baryum, et l'auteur

indique différentes dispositions permettant de soustraire le précipité à l'action de l'acide sulfureux produit par la combustion du gaz.

Si l'on opère dans les conditions ordinaires avec un creuset de platine couvert, l'erreur n'est pas très notable; elle devient à peine sensible si l'on place le creuset dans un trou percé au centre d'une plaque d'amiante; on peut alors opérer en creuset ouvert. En outre, il faut remarquer qu'on doit éviter l'emploi de températures très élevées, l'acide sulfureux traversant le creuset à ces températures.

E. BLAISE.

Procédé rapide de dosage de l'arsenic; R. ENGEL et J. BERNARD (*C. R.*, t. 122, p. 390). — Les principes sur lesquels repose ce procédé sont les suivants :

1° Les composés oxygénés de l'arsenic, en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, sont totalement réduits à l'état d'arsenic métalloïdique par l'acide hypophosphoreux.

2° L'iode en solution transforme l'arsenic métalloïdique en acide arsénieux, avec formation de petites quantités seulement d'acide arsénique, tant que la liqueur reste acide; dans une liqueur rendue alcaline par les bicarbonates, la transformation en acide arsénique est totale.

La pratique du procédé est la suivante :

A une solution arsénicale ramenée, s'il y a lieu, par concentration en liqueur alcaline, à 20 ou 40 centimètres cubes, on ajoute trois fois son volume d'acide chlorhydrique à 22° B., puis un fort excès d'acide hypophosphoreux; suivant la quantité présumée d'arsenic, on emploie de 4 à 10 centimètres cubes d'une solution de cet acide à 35° B. La précipitation se fait, à la température ordinaire, sous la forme d'une poudre brune; il est bon d'opérer dans un vase tronc-conique bouché à l'émeri.

Après une douzaine d'heures, on chauffe légèrement le mélange au bain-marie, et l'on y ajoute son volume d'eau bouillante et bouillante : cette opération a pour but de faciliter la filtration qui est plus rapide avec des liquides chauds.

On filtre d'abord le liquide clair, puis on porte le précipité sur le filtre. On lave le vase et le précipité à l'eau bouillante, sans se préoccuper d'un très léger dépôt qui, quelquefois, adhère au vase. On poursuit le lavage jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus acide. On porte alors le filtre contenant le précipité dans le vase même où s'est effectuée la précipitation, et l'on y ajoute progressivement, à l'aide d'une burette graduée, une solution décimale d'iode en

agitant le vase. Les premières quantités d'iode sont rapidement décolorées. Comme les 3 cinquièmes seulement de l'iode total nécessaire pour transformer l'arsenic en acide arsénique sont consommés pour dissoudre l'arsenic, on peut, après chaque décoloration, ajouter, en une seule fois, un peu plus de la moitié du volume d'iode déjà employé sans risque d'en mettre un excès. Il est essentiel de ne pas ajouter d'eau dans cette phase de l'opération, afin que la solution d'iode reste assez concentrée pour agir rapidement.

Lorsque, après une dernière addition, la liqueur reste colorée, on attend deux ou trois minutes en remuant de temps en temps de façon à dissoudre les dernières traces d'arsenic adhérentes au filtre ou au vase. On ajoute alors environ 50 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'une solution saturée de bicarbonate de soude ou de potasse : cette addition détermine la décoloration immédiate de la liqueur et des débris de filtre, par suite de la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, sous l'influence de l'iode, en présence des bicarbonates.

On achève le titrage par l'iode en se servant de l'amidon comme indicateur, comme lorsqu'il s'agit du titrage connu de l'acide arsénieux par l'iode. Chaque centimètre cube d'iode employé correspond à 0^{sr},0015 d'arsenic.

Ce mode de dosage, dont l'exactitude a été vérifiée, peut être effectuée en présence de tous les métaux du troisième, du quatrième et du cinquième groupe.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Essais de Jean Rey, docteur en médecine, *sur la recherche de la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*. (Réimpression de l'édition de 1630, publiée avec préface par **E. GRIMAUD**), Masson et C^o, éditeurs; petit in-16, 3 francs.

Dans tous les cours de chimie, on cite Jean Rey, médecin périgourdin, comme ayant le premier attribué à la fixation de l'air l'augmentation de poids des métaux par la calcination. Et cependant peu de personnes ont pu lire l'opuscule de Jean Rey et apprécier la valeur de ses arguments. En effet, l'édition originale est rarissime (on n'en connaît que trois exemplaires) et la réimpression faite en 1777 est aussi peu commune.

M. E. Grimaud a pensé être agréable aux chimistes en donnant une nouvelle réimpression de l'édition de 1630, qu'il a fait précéder d'une courte préface.

Cette édition, imprimée avec soin, et tirée seulement à 300 exemplaires numérotés, renferme un fac-simile du titre de la brochure originale publiée à Bazas.

Deuxième supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. Wurtz, publié sous la direction de **Ch. FRIEDEL**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, 27^e fascicule. Hachette et C^o, éditeurs.

Le 27^e fascicule comprend les articles *Érythrite*, *Esculétine*, *Étain*, *Éthane* et un important article de 66 pages renfermant les monographies de toutes les *Essences* actuellement connues. Cet article vient combler heureusement une lacune existant dans notre littérature chimique. MM. Haller, Held et L. Naudin y ont, en effet, réuni les renseignements épars dans un grand nombre de publications spéciales qui ne font pas ordinairement partie du fonds des bibliothèques usuelles des laboratoires. Les nombreux et importants travaux publiés en ces dernières années en France et à l'étranger y sont analysés et coordonnés; les nouveaux modes d'extraction y sont décrits, de nombreux tableaux indiquent les rendements en essences fournis par les différents végétaux. Cet exposé facilitera aux chimistes qu'intéressent ces questions le travail de bibliographie; les parfumeurs et les distillateurs y trouveront d'utiles renseignements sur les caractères de pureté de leurs matières premières, sur les fraudes nombreuses auxquelles elles sont soumises, et les moyens actuellement connus de les déceler.

J. DUPONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 17 JUIN 1896.

M. GUINCHANT expose quelques considérations sur les différentes méthodes physiques qui permettent de rechercher si les acides méthéniques $A-CH^2-A'$ et méthiniques $A-CH<_{A''}^{A'}$ (A, A', A'' étant des radicaux acides oxygénés) possèdent à l'état liquide la constitution des cétones $\begin{array}{c} -C-CH< \\ || \\ O \end{array}$ ou des phénols $\begin{array}{c} -C=C< \\ | \\ OH \end{array}$. Deux méthodes ont déjà été appliquées : le pouvoir rotatoire magnétique ρ_M par M. Perkin et le pouvoir réfringent RM par M. Brühl. Ce sont, en somme, deux relations différentes entre l'indice et la constitution, puisque $\rho = \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$ (formule de H. Becquerel), et cependant les résultats auxquels elles ont conduit ne sont pas absolument identiques.

M. Guinchant applique aux mêmes composés l'élégante relation établie par M. Traube entre la densité et la constitution. Cette méthode conduit encore à des résultats souvent différents des précédents ; l'éther acétylacétique serait hydroxylé, l'éther acétylmalonique serait cétonique.

Enfin, M. Guinchant expose le résultat de ses recherches expérimentales par deux autres méthodes : la cryoscopie dans la benzine et la chaleur de combustion. La cryoscopie dans la benzine des éthers acétylcyanacétiques, qui sont cependant des acides forts, n'a jamais donné les anomalies qui caractérisent les composés hydroxylés. Les acides méthéniques plus faibles, déjà étudiés par

M. Auwers, se comportaient également comme de véritables cétones. Les chaleurs de combustion, mesurées par l'auteur pour un grand nombre de ces dérivés, sont également celles que l'on pouvait prévoir pour de véritables composés cyanés ou cétoniques. En calculant, d'après les observations de M. Berthelot, la chaleur de formation des composés hydroxylés, on trouve qu'elle serait inférieure d'environ 20 centièmes à celle des isomères cétoniques; ceux-ci seraient donc plus stables; c'est une *démonstration de la règle d'Erlenmeyer*. L'acétylacétone seule a une chaleur de formation bien supérieure à celle que l'on peut attendre d'un composé cétonique; l'écart est donc en sens inverse de celui prévu par la formule alcoolique.

De ce désaccord entre les conclusions auxquelles on est amené par différentes méthodes physiques, en conservant aux coefficients leurs valeurs normales, M. Guinchant conclut qu'au point de vue physique, pas plus qu'au point de vue chimique, il n'est légitime d'admettre que ces corps possèdent les propriétés générales qui caractérisent soit les cétones, soit les composés hydroxylés. Un fait purement qualitatif permettrait de décider de la constitution de ces corps à l'état liquide ou dissous: l'existence de pouvoir rotatoire dans les dérivés méthiniques qui possèdent trois radicaux différents. L'auteur se propose de faire la synthèse de quelques-uns de ces composés à partir de dérivés actifs.

MM. GUNTZ et FÉRÉE ont analysé les amalgames de baryum et de lithium. L'amalgame de baryum cristallisé, qu'on obtient en chauffant l'amalgame obtenu par expression dans une peau de chamois, a pour formule $Hg^{10}Ba$ (trouvé $Ba=4,03$ et $4,29$; théorie, $4,10$ 0/0). Lorsqu'on comprime cet amalgame à la presse de 200 kilogrammes par 5 centimètres carrés, il perd du mercure et donne un nouveau composé défini ayant pour formule $Hg^{12}Ba$ (trouvé $Ba=5,63$ et $5,43$; théorie, $5,43$ 0/0).

L'amalgame de lithium, obtenu par électrolyse d'une solution concentrée de lithiure, est solide, très pauvre en lithium; il répond à la formule Hg^3Li (trouvé $Li=0,696$; calculé, $0,695$ 0/0).

M. MINGUIN prépare de l'isobornéol gauche en partant du mélange des bornéols $\left(\begin{smallmatrix} + & - \\ \alpha & \beta \end{smallmatrix}\right)$ (1). Il forme le dérivé sodé de ce mélange, transforme celui-ci en bornéocarbonate d'après la méthode de Baubigny et fractionne les dépôts qu'abandonne la solution aqueuse.

(1) Notation de M. Haller (*Dictionnaire de Wurtz-Friedel*, 2^e supplément, t. 4, p. 856).

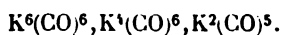
Après soixante-six heures, on obtient du bornéol de pouvoir rotatoire — 33°,9. Cette manière d'opérer a l'avantage d'utiliser les bornéols qu'on met de côté dans la préparation de l'instable — 34°. De plus, le rendement est supérieur à celui qu'on obtient en partant du camphre et d'autant plus grand que le pouvoir rotatoire du mélange $\alpha + \beta$ est plus gauche.

Le pouvoir rotatoire — 34°, limite qu'on n'a jamais pu dépasser, semble être le pouvoir rotatoire véritable de β . Car, quels que soient le point de départ et la façon d'opérer dans la préparation de ce corps, on arrive toujours au nombre — 34°.

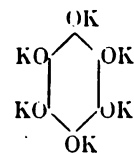
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 120. — Sur la constitution des carbonyles métalliques ; par M. A. J. FERREIRA da SILVA.

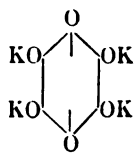
Parmi les combinaisons métalliques de l'oxyde de carbone, on connaît celles du potassium et des autres métaux alcalins, telles que



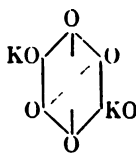
Ces corps, découverts par Liebig, Brodie, etc., intéressants au point de vue de la métallurgie de ces métaux, se rattachent à la série aromatique et doivent être considérés, d'après les travaux de MM. Nietzky et Benckysen, comme des phénates dérivés plus ou moins directement de l'hexaoxybenzène, comme le montrent les formules suivantes :



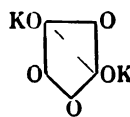
Hexaoxybenzène
potasse
 $K^6(CO)^6$.



Tétraoxyquinonate
de potasse
 $K^4(CO)^6$.

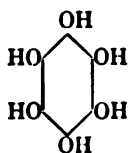


Dioxyquinonate
de potasse
ou rhodizonate
de potasse
 $K^2(CO)^6$.

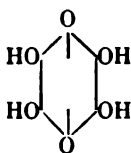


Croconate
de potasse
 $K^3(CO)^5$.

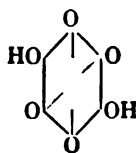
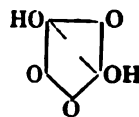
sels potassiques dérivés respectivement de



Hexaoxybenzène.



Tétraoxyquinone.

Acide rhodizonique
ou d'oxydiquinole.

Acide croconique.

De l'acide croconique, on peut passer, par oxydation et hydratation, à l'acide leuconique $(\text{CO})^{5,5}$ ou $3\text{H}^2\text{O}$, qui serait un hydrate d'une pentacétone. Au moyen du croconate de potasse, on peut obtenir, par double décomposition, un composé du même type, le croconate de fer $\text{Fe}(\text{CO})^5$ (M. Mond).

Les *carbonyles métalliques proprement dits*, répondant aux types $\text{M}(\text{CO})^x$ ou $\text{M}(\text{CO})^y$, tels que le nickel-carbonyle et les ferro-carbonyles



Nickel-tétracarbonyle.



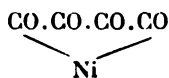
Ferro-pentacarbonyle.



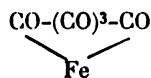
Diferro-heptacarbonyle.

découverts par MM. Mond, Langer et Quincke, ont des propriétés très différentes des corps précédents et ont une fonction spéciale.

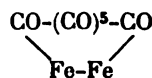
Ces différences et les principales propriétés des carbonyles métalliques sont bien interprétées si on leur attribue les formules de constitution suivantes :



Nickel-tétracarbonyle.



Ferro-pentacarbonyle.



Diferro-heptacarbonyle.

L'oxyde de carbone, corps incomplet comme l'acétylène, etc., manifeste cette curieuse propriété de se condenser avec l'aide d'un métal très finement pulvérisé, comme le nickel et le fer, sous l'influence d'une température pas très haute ou d'une pression soutenue pendant longtemps (Roscœ). Ce sont des conditions qui ont quelque analogie avec les phénomènes de polymérisation des carbures.

Cette genèse, aussi bien que la condensation variable de l'oxyde de carbone dans les carbonyles de nickel et de fer, sont bien interprétées par les formules ci-dessus.

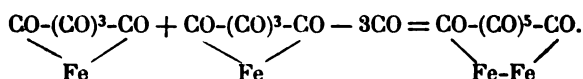
Elles nous montrent aussi la très grande différence existant entre ces corps et les carbonyles potassiques et sodiques qui, nous l'avons dit, doivent être envisagés comme des phénates.

Par l'action de la chaleur, les carbonyles, de même que les corps polymères, se décomposent. Dans le cas échéant, on obtient, par une sorte de combustion interne, de l'anhydride carbonique, plus stable que l'oxyde ; il en résulte évidemment la désagrégation de la molécule, avec la mise en liberté de carbone et de nickel ou fer, qu'on peut obtenir sous la forme d'anneaux métalliques.

L'action des agents oxydants, tels que l'acide nitrique, le chlore, le brome, etc., doit donner naturellement des sels métalliques, avec mise en liberté de l'oxyde de carbone. C'est ce que l'expérience confirme.

La liaison des groupes CO par le nickel et le fer rend compte de l'impossibilité où l'on est de passer à des composés organiques compliqués par des méthodes faciles. Par le même motif, ces corps ne manifestent aucune des réactions si nettes des corps organiques contenant le groupe carbonyle, telles que les cétones et les quinones.

L'action de la lumière sur le fer-pentacarbonyle donne naissance, par condensation et avec perte d'oxyde de carbone, au diferro-heptacarbonyle :

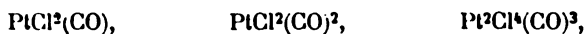


Le diferro-heptacarbonyle, chauffé modérément dans une atmosphère d'oxyde de carbone, condense ce gaz et régénère le pentacarbonyle ; c'est la réaction inverse de la précédente.

On conçoit également, d'une manière très naturelle, l'altération que ces corps éprouvent au contact de l'air, avec formation de carbonates métalliques, et la plus grande altérabilité du ferroc carbonyle en présence des alcalis.

Le fer donnant, avec beaucoup plus de facilité que le nickel, des composés au maximum en Fe^2 , on obtient dès lors le diferro-carbonyle ; avec le nickel, on n'a pas encore pu obtenir de composé semblable.

Dans cet ordre d'idées, on conçoit aussi la possibilité de l'existence de composés métalliques d'oxyde de carbone, tels que



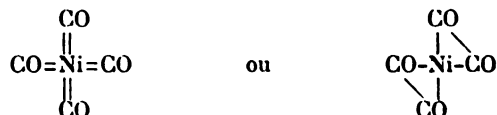
qui ont été découverts par M. Schutzenberger dans l'action du mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur la mousse de platine.

Ils résultent du remplacement du métal bivalent par un radical de la même atomieité.

MM. Mond et Nasini ont déterminé la réfraction moléculaire du nickel-tétracarbonyle, et en ont déduit la réfraction atomique du nickel dans ce composé, en admettant que la réfraction moléculaire calculée par quelqu'une de ces deux formules, en n et en n^2 :

$$\frac{n-1}{d} \cdot M \quad \text{ou} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot M,$$

est égale à la somme des réfractions du métal et de l'oxyde de carbone ; et ils ont trouvé des valeurs presque deux fois et demi supérieures à celles qu'il manifeste dans les sels (sulfate et chlorure) ; d'où ils ont conclu que le nickel, bivalent dans ces sels, était tétra ou octovalent dans le nickel-tétracarbonyle, d'accord avec les formules :



Ces formules, en supposant pour le nickel une atomicité que ce métal ne manifeste jamais ou presque jamais, ne sont pas admissibles. En outre, une telle constitution obligerait à supposer le fer (dont la réfraction atomique, calculée d'après la réfraction moléculaire du ferro-pentacarbonyle déterminée par M. Gladstone, présente la même anomalie) décavalent dans le ferro-pentacarbonyle, ce qu'on ne peut admettre.

Il est, à mon avis, plus rationnel d'admettre que le carbone, diatomique dans l'oxyde de carbone, a dans ce composé une réfraction atomique moindre que dans l'acide carbonique, dans les carbonyles et dans tous les composés organiques, dans lesquels le carbone est tétravalent ; c'est ce qui arrive avec le fer, dont la réfraction atomique est 11,6 dans les sels ferreux et 20,1 dans les sels au maximum, ou avec le chrome, dans les sels de chrome, répondant à l'oxyde Cr^2O^3 et dans les chromates dérivés de 2CrO^3 , avec le manganèse dans les sels manganeux et dans les permanganates, etc.

Étant donné ce fait, l'anomalie relative au pouvoir réfringent atomique du nickel et du fer dans les carbonyles disparaît, et cette même raison ne pourrait être invoquée contre les formules proposées par nous.

N° 121. — Procédé électrolytique pour l'extraction, la séparation et l'affinage des métaux ; par M. D. TOMMASI.

Dans le traitement électrolytique des composés métalliques, on a jusqu'à présent consommé une quantité d'énergie beaucoup plus

grande que celle qui suffirait à l'opération elle-même, parce qu'on n'a pas encore réussi, dans les électrolyseurs ordinaires, ni à diminuer la résistance et les réactions du bain, ni à supprimer la polarisation.

La résistance électrique est due :

1° A l'écartement des électrodes, qui est très considérable, surtout dans l'affinage de certains métaux qui, au lieu de se déposer à l'état compact, se déposent à l'état cristallin (zinc) ou spongieux (plomb) et donneraient lieu à des courts circuits si on n'écartait pas suffisamment l'anode de la cathode ;

2° A la faible homogénéité de la couche métallique et à son peu d'adhérence sur la cathode ;

3° A l'inégale densité des diverses couches liquides, dont la conductibilité est moindre dans les parties les moins denses.

Les réactions nuisibles résultent de l'attaque plus ou moins énergique des dépôts métalliques par le liquide du bain, d'où production d'un contre-courant.

La polarisation a lieu :

Par la couche d'hydrogène qui se dépose sur la cathode et qui donne naissance à un courant de sens inverse de celui du courant principal.

Pour opérer aussi économiquement que possible, il faudrait donc :

1° Réduire au minimum la résistance du bain :

(a) En supprimant la possibilité des courts circuits, ce qui permettrait de rapprocher les électrodes presque à se toucher ;

(b) En tirant parti de l'état du métal produit ;

(c) En rendant le bain homogène ;

2° Supprimer la polarisation en provoquant le départ de l'hydrogène au fur et à mesure qu'il se dépose sur la cathode.

Tel est, en résumé, le problème que je me suis posé et que j'ai résolu au moyen de l'appareil que je vais décrire sommairement.

L'électrolyseur Tommasi se compose d'une cuve rectangulaire dans laquelle plongent une paire d'anodes (1).

Au milieu de ces anodes est disposée la cathode, laquelle est constituée par un disque métallique (2) fixé par son centre à un arbre en bronze pouvant être animé d'un mouvement de rotation.

(1) La cuve peut être en tôle, en bois goudronné, en fonte émaillée, en grès, en bois recouvert de plomb, etc., suivant la nature du bain qu'elle devra contenir.

(2) Le disque peut être en cuivre, laiton, tôle, bronze d'aluminium, tôle nickelée, etc., suivant la nature du dépôt métallique qu'il devra recevoir.

Le disque ne plonge pas entièrement dans le bain, mais seulement d'un segment, de telle sorte que chaque portion de la zone plongeante du disque se trouve alternativement dans l'air et dans le liquide qui sert d'électrolyte.

La partie du disque qui émerge du liquide de la cuve passe, par suite du mouvement de rotation, entre deux frotteurs en forme de racloirs, lesquels ont pour but non seulement d'enlever le dépôt spongieux au fur et à mesure de sa production, mais encore de dépolariser la surface du disque (1). Des rigoles convenablement disposées rassemblent et reçoivent le métal détaché du disque et l'amènent dans des récipients où il est recueilli.

Les anodes peuvent être sous forme de plaques ou de poudre grossière. Les plaques s'obtiennent en fondant le métal, l'alliage ou le minerai (lorsque celui-ci est fusible, certains sulfures, par exemple), et le coulant dans un moule approprié.

Lorsque les corps, au contraire, doivent être employés à l'état granulé, on les tasse simplement dans des récipients perforés au milieu desquels on a introduit préalablement une lame métallique qui sert de conducteur. Pour assurer un bon contact entre les substances granulées et les conducteurs, on garnit les fonds des récipients perforés d'une lame métallique de même nature que celle qui sert à amener le courant.

Dans les électrolyseurs de grandes dimensions, les anodes sont constituées en deux ou plusieurs pièces, de façon à pouvoir les retirer et au besoin même les remplacer sans être obligé de soulever le disque-cathode.

Le disque est plein lorsque le métal à recueillir se dépose à l'état spongieux ; il est, au contraire, composé d'un certain nombre de secteurs échangeables lorsque le dépôt métallique doit se faire à l'état compact (2).

Les divers secteurs dont se compose la cathode sont maintenus sur un disque central de diamètre beaucoup plus petit par la pression d'un boulon ou d'une vis qu'on desserre lorsqu'on veut enlever ou remplacer les secteurs. Lorsque ceux-ci se sont recouverts d'un dépôt suffisamment épais de métal, on les retire du bain

(1) Dans certains cas (dépôt de plomb par exemple) il est préférable d'employer des racloirs mobiles, dont les mâchoires ne doivent être appliquées contre le disque rotatif que lorsque la couche de métal déposée a été jugée suffisante. Ces racloirs sont formés par deux lames en laiton ou en bronze d'aluminium disposées, de telle façon que par un simple jeu de manivelle elles puissent se rapprocher ou s'éloigner de la face du disque.

(2) Lorsqu'on emploie les disques à secteurs, les racloirs sont supprimés.

au moyen d'un crochet placé au bout d'une chaîne, laquelle s'enroule sur un treuil placé au-dessus de l'électrolyseur. À l'aide d'un dispositif convenable, on amène les secteurs au-dessus d'une chaudière remplie de métal en fusion (1) dans lequel on les plonge ; le dépôt électrolytique se fond dans le bain métallique et les secteurs peuvent servir à une nouvelle opération.

Lorsqu'un appareil ne doit pas travailler la nuit ou pendant un laps de temps plus ou moins long, on évite l'oxydation du dépôt métallique sur les secteurs en enlevant ceux-ci pendant le temps d'arrêt de l'électrolyseur.

Dans le cas où l'on désire obtenir le métal à l'état compact sous forme de lames ou de lingots, la cathode sera constituée par des lames ou des bras métalliques de la nature même du métal qui doit s'y déposer ; ces bras ou lames sont maintenus par des vis à écrou sur un moyeu calé sur l'arbre central.

Les nombreux avantages que l'électrolyseur Tommasi présente sur ses similaires peuvent se résumer ainsi :

A. — Pour les métaux qui se déposent à l'état spongieux, le plomb, par exemple.

1° La polarisation est totalement supprimée :

(a) Par la rotation du disque qui constitue la cathode ;

(b) Par le frottement des racloirs contre les faces opposées du disque, opération qui favorise le départ de l'hydrogène ;

2° Le métal qui se précipite sur le disque est enlevé au fur et à mesure qu'il se dépose, d'où les avantages suivants :

(a) Le métal étant continuellement soustrait à l'action oxydante du liquide du bain, n'est plus sujet à être attaqué et, par conséquent, à former des couples locaux dont le courant est dirigé en sens inverse du courant principal ;

(b) Diminution considérable de la résistance électrique du bain, puisque l'on peut rapprocher aussi près que possible les anodes de la cathode, sans qu'il puisse se produire entre elles des courts circuits toujours nuisibles dans toute décomposition électrolytique ;

(c) Economie considérable du courant électrique due à la diminution de la résistance du bain, par suite du rapprochement possible des électrodes ;

3° La densité des diverses couches du liquide traversé par le courant électrique est partout la même, grâce à la rotation du

(1) Le métal sera du cuivre si le dépôt à enlever est du cuivre ; de zinc si le dépôt est du zinc, etc.

disque qui les agite et les mélange sans cesse et, par conséquent, empêche le liquide de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures du bain, comme cela a lieu toujours dans les électrolyseurs ordinaires, où le liquide est en repos.

B. — Pour les métaux qui se déposent à l'état compact, le cuivre, par exemple.

1° La polarisation est totalement supprimée par la rotation du disque à secteurs qui constitue la cathode (1) ;

2° Les différents secteurs dont se compose le disque pouvant être retirés lorsque l'électrolyseur ne doit plus travailler (la nuit, par exemple), le métal déposé n'est plus sujet à être attaqué ni par l'air ni par le bain (2) ;

3° Lorsque l'épaisseur de la couche métallique a été jugée suffisante, on peut retirer successivement les divers secteurs et les remplacer par d'autres, sans que, pour cela, il faille démonter l'électrolyseur ni même interrompre le courant ;

4° La densité des diverses couches du liquide traversé par le courant électrique est partout la même, grâce à la rotation du disque à secteurs qui les agite et les mélange sans cesse et, par conséquent, empêche le liquide de se saturer vers le fond et de s'appauvrir dans les régions supérieures du bain, comme cela a lieu toujours dans les électrolyseurs ordinaires, où le liquide est en repos.

L'électrolyseur Tommasi peut être employé avec avantage dans tous les affinages électrolytiques des métaux, tels que le cuivre, le plomb, le zinc, le nickel, l'argent, etc., à la séparation de l'étain, des déchets de fer-blanc, au traitement des mattes, du plomb argentifère, etc., à l'extraction des métaux de leurs minerais, et particulièrement à l'extraction du zinc, du cuivre, du plomb, de l'antimoine, etc.

N° 122. — Sur les aldéhydates de phénylhydrazine ;
par M. H. CAUSSE.

L'action de la phénylhydrazine sur les aldéhydes a été étudiée, dès 1884, par M. Fischer (3), auteur de la découverte de cette base. Ces recherches, qui semblent une introduction aux remarquables

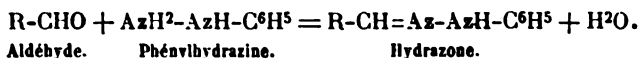
(1-2) Même remarque pour le cas où la cathode serait constituée par des basses métalliques échangeables.

(3) *D. ch. G.*, t. 17.

travaux bien connus de tous les chimistes et qui se résument en diagnose, séparation, synthèse des sucres, n'ont pas conduit à des résultats bien concluants, avec les aldéhydes ou les cétones à fonction simple de la série grasse. D'après M. Fischer, elles constituent des substances huileuses auxquelles, d'ailleurs, il n'assigne pas de formule de constitution.

Pour trouver des combinaisons cristallisées et analysables, il faut passer à la série aromatique ; ici, aldéhydes et cétones donnent toujours des composés définis, et, en réalité, ce sont eux qui ont servi à établir l'équation de formation et les formules par lesquelles on représente tous les dérivés de condensation.

En effet, soit d'une manière générale R-CHO la formule d'une aldéhyde, l'équation qui donne naissance aux dérivés connus sous le nom d'hydrazones devient :



C'est un fait digne de remarque que le caractère incomplet des aldéhydes a fort peu attiré l'attention des chimistes qui se sont occupés de ces questions. L'aldéhydate d'ammoniaque paraît un composé isolé à côté des nombreux représentants formant la classe des aldoximes, oximes, hydrazones et de bien d'autres dont l'énumération serait trop longue.

Sans vouloir mettre en doute leur existence, même celle des hydrazones, des aldéhydes ou des cétones de la série grasse, nous allons montrer qu'ils ne sont pas les seuls composés que l'on puisse obtenir dans l'action des aldéhydes sur la phénylhydrazine.

Aussi bien ce travail représentera le développement des faits signalés dans un mémoire antérieur (1) ; toutefois, avant d'aborder l'étude des aldéhydates de phénylhydrazine, nous indiquerons celle du réactif qui nous a permis de les obtenir.

Dans 500 centimètres cubes d'alcool concentré, on dissout 100 grammes d'acide tartrique, puis on ajoute 50 grammes de phénylhydrazine ; après vingt-quatre heures de repos dans un lieu frais, il s'est formé une abondante cristallisation de bitartrate de phénylhydrazine retenant la presque totalité du liquide ; on égoutte celui-ci, on détache les cristaux, on les comprime entre des doubles de papier joseph, on les lave à l'éther pur et sec distillé sur le sodium jusqu'à ce qu'il soit incolore ou à peine teinté en jaune. Le bitartrate de phénylhydrazine forme alors une masse cristalline

(1) *Bull. Soc. chim.*

blanche, il retient de l'acide tartrique libre et se conserve très bien sous une couche d'éther sec.

Pour s'en servir, on jette tout ou partie du magma cristallin dans un entonnoir, on essore à la trompe; il suffit ensuite de l'exposer quelque temps à l'air pour le priver d'éther et l'avoir dans un état de pureté convenable.

Aldéhydate de diphénylhydrazine $\text{CH}^3\text{-CHO} \cdot 2(\text{AzH}^2\text{-AzH-C}^6\text{H}^5)$.

Le réactif étant préparé, on en pèse 50 grammes, on les dissout dans 250 grammes d'eau distillée; d'autre part, on pèse 10 grammes d'aldéhyde ordinaire et 90 grammes d'eau; cette solution est versée dans la première; du mélange résulte un liquide laiteux d'où ne tardent pas à se séparer des cristaux. Après quarante-huit heures de repos, et alors que la cristallisation est presque terminée, ceux-ci sont séparés, essorés, lavés avec un filet d'eau et séchés sur du papier joseph, à l'air et à l'abri de la lumière, enfin purifiés comme il suit.

50 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'alcool concentré et d'éther sec sont saturés d'aldéhydate en s'aidant d'une douce chaleur, 40° environ; on évapore dans un courant d'air, il se dépose bientôt des cristaux blancs et nacrés, on les sépare, on les lave avec une petite quantité d'éther et on les sèche à l'air et dans l'obscurité.

L'aldéhydate de diphénylhydrazine est en cristaux blancs, brillants, fusibles à 77°,5; au contact de l'air, ils jaunissent et se décomposent; la même décomposition se produit en flacon fermé et les parois se recouvrent de gouttelettes brunes. Sous ce rapport, il rappelle l'aldéhydate d'ammoniaque et les combinaisons ammoniacales des phénols. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Une solution alcoolique étendue d'aldéhydate additionnée d'eau, chauffée à l'ébullition, filtrée bouillante, abandonne par le refroidissement des lamelles blanches, fusibles à 77°, stables en présence de l'eau; très altérables dès qu'elles en sont séparées, elles tombent en déliquium au bout de quelques jours.

Composition. — A l'analyse, l'aldéhydate donne les nombres suivants, qui s'accordent avec la formule ci-dessus indiquée :

	Trouvé.			Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}$.
	I.	II.	III.	
C 0/0.....	"	61.4	"	64.6
H 0/0.....	"	7.8	"	7.6
Az 0/0.....	22.00	21.9	21.8	21.5

Constitution. — 5 grammes d'aldéhydate sont introduits dans un ballon et distillés avec de l'acide sulfurique étendu ; les vapeurs reçues dans un tube d'essai, contenant de la liqueur de Fehling, provoquent une abondante réduction, comme le fait l'aldéhyde ordinaire ; une autre portion, distillée avec de l'eau de baryte, cède de la phénylhydrazine.

Toute interprétation de ces faits différente de celle d'une combinaison moléculaire, résultant de l'union de 1 molécule d'aldéhyde et 2 molécules de phénylhydrazine, nous paraît difficile à admettre. La formule que nous proposons est d'accord non seulement avec le mode de dédoublement, mais aussi avec les données analytiques.

Benzylate de diphenylhydrazine $C^6H^5-CHO.2(AzH^2-AzH-C^6H^5)$.

Si l'obtention d'un composé défini présente quelques difficultés avec l'aldéhyde ordinaire, il n'en est plus de même avec l'aldéhyde benzoïque, et cependant, lorsque l'on verse une solution de l'un ou de l'autre de ces composés dans le bitartrate de phénylhydrazine, on obtient le même précipité blanc floconneux. Examiné au microscope, il est constitué par des aiguilles ayant le même aspect ; mais, dès qu'ils sont séparés de l'eau-mère, aussitôt apparaît la différence ; l'aldéhydate jaunit et manifeste nettement des tendances à la décomposition ; le benzylate, au contraire, résiste beaucoup mieux à l'action de l'air et de la lumière. Il s'ensuit que la production d'une substance cristallisée n'est pas, comme dans le cas précédent, limitée à des conditions spéciales de concentration ; la stabilité du benzylate permet toujours de revenir par purification à un dérivé analysable.

Le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats est le suivant : à 100 centimètres cubes d'alcool concentré, on ajoute 10 grammes d'aldéhyde benzoïque ; après dissolution, on étend à 1 litre avec de l'eau distillée, on agite, on laisse en contact quelques heures et on filtre sur un filtre mouillé. Le filtratum est versé par petites portions dans une solution de bitartrate de phénylhydrazine, tenant 25 grammes de ce sel au litre. Il se fait un précipité blanc floconneux qui est réuni au fond du vase en quelques jours. On le sépare, on le lave, on l'essore, on le sèche à l'air et dans un lieu obscur. Pour le purifier, il suffit de le faire cristalliser dans l'alcool bouillant additionné d'un peu de noir.

Ainsi obtenu, le benzylate de diphenylhydrazine est en longues aiguilles blanches, jaunissant légèrement à l'air. Après un séjour

prolongé au-dessus de l'acide sulfurique, il fond à 154°. Il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles microscopiques. L'alcool et l'éther le dissolvent aussi à froid, mais mieux à l'ébullition.

Composition. — Soumis à l'analyse, il donne les nombres suivants, qui s'accordent très bien avec la formule assignée à cette combinaison.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{10}H^{10}Az^4O$.
	I.	II.	III.	
C 0/0.....	"	70.4	"	70.8
H 0/0.....	"	6.9	"	6.9
Az 0/0.....	16.80	16.75	16.90	17.3

Constitution. — Elle a été établie comme celles du dérivé éthylique. Lorsque l'on fait agir l'acide sulfurique étendu et que l'on chauffe, on perçoit d'abord une forte odeur d'amandes amères, puis le col du ballon où se fait la réaction se tapisse de cristaux d'acide benzoïque. La présence d'un métal, le zinc et mieux l'aluminium, en provoquant un dégagement gazeux qui entraîne les vapeurs, permet de condenser un liquide laitoux contenant de l'essence d'amandes amères; soumis à un traitement à l'eau de baryte, il abandonne facilement la phénylhydrazine.

Quoique le point de fusion du benzylate (151°) soit très voisin de celui de la benzylidène-phénylhydrazone (152°,6), décrit par M. Fischer, nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de confondre les deux dérivés; non seulement la facilité du dédoublement s'accorderait peu avec la formule d'une hydrazone, mais encore les données analytiques ne concorderaient pas.

En effet, la benzylidène-phénylhydrazone contient 13 0/0 d'azote, tandis que le benzylate en renferme 17,3 0/0.

N° 123. — Des combinaisons de l'antipyrine avec les acides oxybenzoïques et leurs dérivés; par MM. G. PATEIN et E. DUFAU.

On sait que l'antipyrine se combine à certains acides, et nous avons montré qu'elle se combinait également aux phénols: nous avons indiqué [*C. R.*, t. 121, p. 552; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 609] les différences que l'on observait dans ces combinaisons, selon le nombre et la position respective des oxhydryles phénoliques. Dans la présente note, nous étudions l'action de l'antipyrine sur

des corps qui sont à la fois *acides* et *phénols* : les *acides oxybenzoïques*, ainsi que sur leurs dérivés.

I. SALICYLATE D'ANTIPYRINE. — C'est le seul corps de ce groupe qui ait été préparé jusqu'ici ; on lui a donné le nom de *salipyrine* ; on l'a obtenu par union directe de l'*acide salicylique* et de l'*antipyrine*, et l'analyse a montré qu'il résulte de la combinaison de ces deux corps molécule à molécule sans élimination d'eau. C'est un corps cristallisé fondant à 91-92°. Nous avons toutefois cherché à préparer un composé dans lequel entreraient *deux* molécules d'antipyrine : l'une fixée sur l'oxyhydre phénolique, l'autre sur le carboxyle ; quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous soyons placés, nous n'avons jamais pu obtenir qu'un mélange d'*antipyrine* et de *salicylate d'antipyrine*.

II. PARA-OXYBENZOATE D'ANTIPYRINE. — Pour préparer ce corps, nous avons mélangé une solution alcoolique concentrée contenant 5^{gr},50 d'*acide paraoxybenzoïque* et une solution aqueuse contenant 8 grammes d'*antipyrine* ; il se sépare un liquide huileux qui cristallise au bout de quelque temps ; ces cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante ou mieux dans l'alcool à 50° centésimaux bouillant ; leur composition a été déterminée en y dosant l'antipyrine à l'aide du chloroforme en liqueur alcaline, ainsi que nous l'avons indiqué déjà :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ O ³ .C ¹⁴ H ¹⁰ Ar ⁴ O.
	I.	II.	
Antipyrine	56.80	57.15	57.56

L'acide paraoxybenzoïque a été dosé volumétriquement à l'aide d'une solution titrée de soude, en prenant la phénolphthaléine comme indicateur :

	Trouvé.	Calculé.
Acide p.-oxybenzoïque	42.78	42.35

Le corps que nous avons obtenu résulte donc de la combinaison de l'antipyrine et de l'acide paraoxybenzoïque *molécule à molécule* sans élimination d'eau. Il se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, se conservant sans s'altérer ni se colorer, fondant de 78 à 82°, solubles dans 130 parties d'eau froide, mais beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Ils donnent avec le perchlorure de fer la réaction de l'antipyrine.

III. MÉTA-OXYBENZOATE D'ANTIPYRINE. — Nous avons opéré de la

même façon pour obtenir la combinaison de l'antipyrine avec l'*acide métaoxybenzoïque* ; mais celle-ci n'a pas voulu cristalliser ; elle est restée liquide et nous l'avons analysée comme les précédentes, après l'avoir abandonnée quelque temps sous une cloche à acide sulfurique :

	Trouvé.		Calculé pour $C^7H^5O^2.C^{11}H^{11}Az^3O.$
	I.	II.	
Antipyrine.....	56.50	56.20	57.56
		Trouvé.	Calculé.
Acide méta-oxybenzoïque.....		42.70	42.35

Ici encore, la combinaison de l'antipyrine et de l'acide se fait *molécule à molécule* ; si l'on opère en présence d'un excès d'antipyrine, cet excès reste en grande partie dissous dans l'eau et la combinaison retient en dissolution un peu d'antipyrine, mais résulte toujours de l'union d'une molécule de chacun des deux corps.

Les acides oxybenzoïques ne se combinant qu'à une seule molécule d'antipyrine, nous avons cherché à déterminer si la fixation de celle-ci se faisait sur l'oxhydyle phénolique ou sur le carboxyle ; nous avons pour cela procédé à différents essais. Disons d'abord que ces combinaisons décomposent à froid le carbonate de soude.

1° Action de l'antipyrine sur le salicylate de soude. — On a depuis longtemps signalé ce fait que le mélange d'*antipyrine* et de *salicylate de soude* devient, au bout de quelques heures, pâteux et même huileux ; on a même avancé qu'il prenait alors une réaction acide suivant les uns, alcaline pour les autres. Nous avons vu d'abord que le mélange de salicylate de soude et d'antipyrine, maintenu dans une atmosphère sèche, sous une cloche à acide sulfurique, par exemple, ne se liquéfiait pas ; nous avons ensuite mis sur un verre de montre taré un poids connu d'un mélange en proportion moléculaire d'*antipyrine* et de *salicylate de soude*, et nous l'avons abandonné à l'air. Au bout de quelques heures, on voit la poudre se liquéfier par endroits, et une pesée montre que le mélange a absorbé de l'eau ; cette absorption continue jusqu'à ce que le mélange soit devenu complètement liquide ; en le plaçant alors sous une cloche à acide sulfurique, on constate, à l'aide de la balance, qu'il repère l'eau qu'il avait absorbée et reprend son poids et son état de siccité primitifs ; quant à la réaction, elle n'est devenue à aucun moment acide ou alcaline. La déliquescence de ce mélange de deux corps, non déliquescents lorsqu'ils sont isolés, semble indiquer la formation d'un nouveau composé, le *salicylate de soude antipyrine*, combinaison soluble dans l'eau en toutes pro-

portions, mais très instable, car le chloroforme suffit à la décomposer et à séparer le salicylate de soude de l'antipyrine.

2° *Action de l'antipyrine sur le salicylate de méthyle.* — Le salicylate de méthyle dissout à froid une certaine quantité d'antipyrine sans s'y combiner; si l'on maintient le mélange de 16 grammes de salicylate de méthyle et de 18 grammes d'antipyrine à la température de 150° pendant douze heures, le mélange devient liquide, mais se prend en masse par refroidissement; en le lavant alors avec un peu d'éther, on obtient des cristaux blancs qui sont de l'antipyrine pure; le salicylate de méthyle est entraîné par l'éther; il n'y a donc pas eu de combinaison, quoique le salicylate de méthyle contienne un oxhydryle phénolique; mais nous avons montré que les phénols polyatomiques perdaient leur faculté de se combiner à l'antipyrine à mesure qu'ils s'éthérifiaient; ainsi, tandis que la *pyrocatéchine* se combine à deux molécules d'antipyrine, le *gaïacol*, qui est une monométhylpyrocatéchine, n'a, à froid, aucune action sur l'antipyrine.

3° *Action de l'antipyrine sur l'acide anisique.* — Nous avons fait dissoudre 8 grammes d'acide anisique et 9 grammes d'antipyrine dans l'eau bouillante et maintenu l'ébullition un certain temps: par refroidissement, il s'est déposé une forte quantité de cristaux qui étaient solubles dans l'éther et ont été reconnus pour de l'acide anisique; la solution aqueuse évaporée a donné l'antipyrine presque pure. L'acide anisique, qui est un acide méthylparaoxybenzoïque, c'est-à-dire qui ne contient plus d'oxhydryle phénolique, ne se combine donc pas à l'antipyrine.

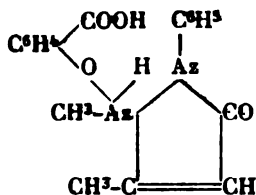
4° *Action de l'antipyrine sur la saligénine.* — Nous avons mélangé deux solutions aqueuses chaudes contenant: l'une 3^{gr},50 de saligénine, et l'autre 5^{gr},60 d'antipyrine; il s'est séparé un liquide huileux qui, placé sous une cloche à acide sulfurique, n'a pas cristallisé même au bout d'un certain temps. On l'a soumis à l'analyse et dosé l'antipyrine.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁰ O ⁴ .C ¹¹ H ¹⁰ AsO ⁴ .
Antipyrine.....	60.80	60.25

La saligénine, qui est un alcool phénol, se combine donc molécule à molécule avec l'antipyrine.

L'antipyrine, qui se combine aux phénols simples, suivant des règles déterminées, s'unit donc également aux phénols à fonction mixte: alcools-phénols, acides-phénols. Les acides oxybenzoïques, qu'on pouvait supposer capables de s'unir à deux molécules d'antipyrine, en leur double qualité d'acides et de phénols, ne s'unissent

qu'à une seule, et c'est par l'oxhydride phénolique, non par le carboxyle, que se fait l'union. Leur formule sera donc



N° 124. — Etude physiologique des cyclamens (1) ;
par MM. Alex. HÉBERT et G. TRUFFAUT.

L'agriculture a déjà largement profité du concours que lui ont apporté les applications de la chimie ; nous avons pensé que l'horticulture pourrait se transformer tout aussi heureusement à la suite de recherches méthodiquement conduites, et qu'on pourrait arriver, après un certain temps, à l'ériger en science au même titre que l'agronomie.

Dans la plupart des cas, l'emploi de terres et d'engrais riches et convenablement choisis donne des résultats favorables. L'un de nous (2) a d'ailleurs déjà fait l'étude chimique des azalées de l'Inde, des cattleya et des chrysanthèmes et a pu augmenter d'une façon très nette leurs rendements au point de vue horticole, c'est-à-dire relativement à la rapidité de la végétation, au port des plantes et au nombre et à la qualité des fleurs. Nous voudrions exposer ici une étude que nous avons exécutée sur les cyclamens de Perse et qui nous a conduits à des résultats tout différents.

Nous n'insisterons naturellement ici que sur le côté purement chimique et physiologique de la question, la partie botanique et horticole devant être exposée dans le *Bulletin de la Société nationale d'horticulture*.

Les cyclamens appartiennent à la famille des primulacées ; à l'état naturel, elles emmagasinent dans des bulbes, pendant la première année, des matériaux de réserve qui ne sont utilisés qu'au printemps suivant, au moment de la formation des fleurs et des fruits. Sous l'influence de la sélection et de la culture, on parvient à faire fleurir ces végétaux sans leur donner de repos. On les exploite surtout pour leurs fleurs qui sont très recherchées. Il

(1) *Comptes-rendus*, t. 122, p. 1212.

(2) G. TRUFFAUT, Sols, terres et composts utilisés par l'horticulture (O. Doin, éditeur, 1896; *Journal des Orchidées*, novembre 1893).

était donc naturel de déterminer les éléments contenus dans ces plantes et qui auraient pu contribuer à augmenter la qualité ou la quantité des organes floraux.

Nos recherches ont porté d'abord sur une race qui nous a paru spécialement représenter dans son ensemble le type moyen le plus pur et le plus amélioré de l'espèce *C. persicum*. Ces plantes étaient de dimensions moyennes (poids 92^{gr},5, moyenne de 16 plants), de race anglo-hollandaise et possédaient de nombreuses fleurs, de forme parfaite et d'un blanc pur. Elles ont été cultivées de la façon suivante : elles provenaient de semis faits en décembre, repiqués en serre tempérée en terrines, puis en petits pots, et elles étaient cultivées à froid sous chassis dans un mélange de terreau de feuilles peu décomposé et de terre siliceuse.

Pendant leur période d'activité végétative, ces cyclamens avaient reçu quelques arrosages, composés d'une petite quantité de bouse de vache diluée dans un très grand volume d'eau. La floraison était dans tout son éclat fin février.

En résumé, ces plantes étaient élevées dans un sol meuble, très perméable, peu riche en éléments immédiatement utilisables et elles avaient reçu à petite dose un engrais faible, surtout azoté.

Le tableau suivant donne les résultats des analyses de ces cyclamens :

	POIDS des divers organes des plantes.		EAU %.	MATIÈRE sèche %.	AZOTE %		CENDRES %	
	État normal.	État sec.			de matière normale.	de matière sèche.	de matière normale.	de matière sèche.
Fleurs.....	7.06	0.75	89.4	10.6	0.300	1.98	0.906	9.40
Feuilles.....	22.68	2.35	90.1	9.9	0.340	3.44	0.631	6.58
Tiges.....	39.62	3.00	92.5	7.5	0.111	1.89	1.316	16.22
Bulbes.....	23.06	2.62	88.7	11.3	0.153	1.36	1.730	15.31
	92.42	8.62						

Composition centésimale des cendres totales.

Silice.....	17.20	Chaux.....	4.36
Chlore.....	7.96	Magnésie.....	3.82
Acide sulfurique.....	7.15	Potasse.....	23.30
Acide phosphorique.....	0.22	Soude.....	12.82
Oxyde de fer et alumine..	10.60		

Si nous considérons un seul plant de cyclamen à l'état normal,

les chiffres ci-dessus nous donnent les compositions centésimale et totale suivantes :

	COMPOSITION			COMPOSITION	
	centésimale.	totale.		centésimale.	totale.
Poids total	100.00	92.42	Acide sulfurique ...	0.085	0.0700
Eau	90.48	83.60	Acide phosphorique ...	0.0036	0.0024
Matière sèche	9.51	8.82	Oxyde de fer et alumine.	0.136	0.1172
Azote	0.199	0.1845	Chaux	0.052	0.0482
Cendres	1.196	1.1002	Magnésie	0.045	0.0422
Silice	0.305	0.1902	Potasse	0.278	0.2577
Chlore	0.095	0.0880	Soude	0.153	0.1418

Les cyclamens, au point de vue de leur constitution chimique se rapprochent surtout des orchidées terrestres ; ils contiennent une fraction considérable d'eau et, relativement aux autres plantes peu de matières minérales et d'azote. Leurs cendres sont extrêmement pauvres en acide phosphorique ; les cyclamens sont les végétaux les plus pauvres en phosphates que nous connaissions. Ils sont également pauvres en chaux et en magnésie, mais proportionnellement plus riches que les autres plantes en chlore, en soude, en silice et en oxyde de fer.

Les cyclamens étant très peu exigeants pour leur alimentation il semble rationnel de conseiller leur culture dans un milieu convenable, surtout au point de vue physique, au développement de leurs racines, les éléments azotés et minéraux indispensables pour assurer la formation de leurs tissus s'y trouveront, dans le plus grand nombre de cas, en quantité suffisante. Si toutefois on jugeait nécessaire l'addition d'engrais, ainsi que le pense le Dr Griffith (1) on pourra essayer l'application de solutions au demi-millième d'un mélange de nitrate de soude, de chlorure de sodium et d'une très petite quantité de sulfate de fer. Mais le choix et la préparation des terres où les plantes sont appelées à croître, doit préoccuper le praticien beaucoup plus que la question des engrais, dans la culture des cyclamens.

Le mélange de terreau de feuilles et de terre sableuse que nous avons indiqué semble bien convenir aux besoins de ces plantes.

On pourra se rendre compte, par la suite de cette étude, de l'influence néfaste de terres ou d'engrais non appropriés.

Nous nous sommes attachés, en effet, à rechercher les causes de

(1) Griffith, *Special manures for garden crops.*

la non réussite de la culture d'une série importante de cyclamens qui, cependant, pendant la première période de leur développement, semblaient avoir une végétation luxuriante.

Au moment de leur floraison, ces plantes de race anglo-allemande étaient de forte dimension (poids moyen 170 gr., moyenne de 60 plants); leur port était tout différent de celui des espèces précédemment étudiées.

Les poids relatifs des divers organes de ces deux sortes de cyclamens sont inscrits dans le tableau suivant :

	Cyclamens.	
	Bons.	Mauvais.
Flours.....	7.64 %	1.96 %
Feuilles.....	24.54	34.32
Tiges.....	42.87	39.22
Bulbes et racines.....	24.95	24.50

On voit que la principale différence porte sur les fleurs, qui sont relativement bien plus nombreuses dans les bons cyclamens, tandis que les feuilles, au contraire, sont en proportions moindres que dans les plantes anormales. Ces dernières étaient d'ailleurs difficilement utilisables au point de vue horticole.

Ces cyclamens avaient été semés et cultivés exactement de la même manière que ceux que nous avons déjà étudiés, mais ils étaient dans des sols de nature différente, formés pour un tiers de terreau de couches et pour deux tiers d'un compost obtenu en mélangeant une certaine quantité de vieille terre de bruyère, de la terre franche silico-argileuse, du terreau de couches et un peu de phosphate de chaux précipité, le tout arrosé de temps à autre avec de l'engrais humain. En outre, les cyclamens cultivés dans ce mélange ont reçu régulièrement une fois par semaine un arrosage d'engrais humain dilué.

Ces plantes nous ont donné à l'analyse la composition suivante .

	POIDS des divers organes des plantes.		EAU %.	MATIÈRE sèche %.	AZOTE %		CENDRES %	
	État normal.	État sec.			de matière normale.	de matière sèche.	de matière normale.	de matière sèche.
Flours.....	3.33	0.40	88.0	12.0	0.278	2.32	1.338	11.15
Feuilles.....	58.33	5.25	91.0	9.0	0.265	2.95	0.818	9.00
Tiges.....	66.66	5.00	92.5	7.5	0.123	1.64	1.587	21.16
Bulbe.....	41.66	6.00	85.6	14.4	0.112	0.78	0.996	6.92
	169.98	16.65						

Composition centésimale des cendres totales.

Silice	23.45	Chaux	4.4
Chlore	10.45	Magnésie.....	2.5
Acide sulfurique	8.00	Potasse	28.9
Acide phosphorique.....	0.19	Soude.....	8.9
Oxyde de fer et alumine..	10.10		

Si nous considérons un seul plant de cyclamen à l'état normal les chiffres ci-dessus nous donnent les compositions centésimale et totale suivantes :

	COMPOSITION			COMPOSITION	
	centésimale.	totale.		centésimale.	totale.
Poids total.....	100.00	169.98	Acide sulfurique	0.004	0.1586
Eau	90.90	153.33	Acide phosphorique	0.0031	0.0037
Matière sèche.....	9.80	16.65	Oxyde de fer et alumine..	0.119	0.2014
Azote.....	0.172	0.2928	Chaux	0.051	0.0877
Cendres	1.176	1.9950	Magnésie.....	0.029	0.0508
Silice.....	0.275	0.4678	Potasse.....	0.331	0.5625
Chlore.....	0.122	0.2084	Soude.....	0.105	0.1791

Ces analyses nous montrent que la composition chimique de ces cyclamens ne diffère pas dans de grandes proportions de celle de bonnes plantes. Celles-ci renferment un peu plus d'azote et notamment plus de chlore, de magnésie et de soude, mais moins de silice et de potasse ; enfin, nous retrouvons encore la même pauvreté en acide phosphorique.

Mais, étant établi que, dans l'un comme dans l'autre cas, les végétaux ont eu à leur disposition au point de vue chimique toutes les substances nécessaires à l'élaboration de leurs tissus, nous croyons pouvoir dire que la cause de la non réussite de la culture des cyclamens anormaux est due surtout à l'emploi d'un mélange de terre non approprié aux exigences des plantes et aussi à l'usage immodéré d'un engrais organique riche qui a favorisé une production rapide de tissus parenchymateux dans les cellules desquelles l'équilibre de composition n'a pu s'établir à temps pour permettre la formation et la migration des réserves destinées à assurer une floraison et une fructification normales à l'époque.

Les conclusions pratiques de cette étude sont les suivantes :

1° Sous l'influence des engrais, les cyclamens augmentent bien le poids de matière végétale élaborée, mais cet accroissement

porte sur les feuilles et diminue proportionnellement le nombre des fleurs, allant ainsi à l'encontre du but poursuivi par l'horticulteur ;

2° Dans les deux cas, les cyclamens présentent une composition chimique à peu près semblable ;

3° On ne peut donc espérer réussir la culture de ces plantes qu'en agissant, au point de vue physique, sur le sol dans lequel elles végètent, ce sol devant toutefois renfermer une proportion convenable de substances alimentaires. Le mélange de terreau de feuilles et de terre sableuse réussit bien ;

4° Si on pense, dans certains cas, devoir ajouter des engrais complémentaires, nos analyses indiqueraient l'emploi d'un mélange de nitrate de soude, de chlorure de sodium et de sulfate de fer.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris).

N° 125. — Dosage optique de l'acide sulfurique ; par AGLOT.

L'idée de doser un corps en se servant de l'opacité qui résulte de sa précipitation dans un milieu liquide, n'est certainement pas nouvelle. Quelques chimistes ont cherché à atteindre ce résultat. Le hasard a voulu que tous ou presque tous aient choisi pour leurs premiers essais des substances offrant, à ce point de vue, des difficultés spéciales, notamment, l'acide sulfurique.

Ayant constaté que pour une même teneur, l'opacité variait en quelque sorte à l'infini et qu'il n'y avait aucun lien saisissable entre le trouble produit et la teneur, ils ont été amenés à supposer que ces mêmes irrégularités devaient se reproduire pour toutes les substances, et ils ont abandonné leurs recherches.

Disons aussi que les moyens mis en œuvre n'avaient pas toute la précision nécessaire.

J'ai pensé qu'il pouvait être intéressant de faire connaître les causes de ces insuccès et d'indiquer les conditions dans lesquelles il faut se placer pour aboutir.

Cette étude, bien que faite au point de vue plus spécial du dosage optique de l'acide sulfurique dans ses diverses combinaisons, donnera lieu à quelques observations intéressant le dosage de ce corps par les méthodes ordinaires.

Les opacités, mesurées par l'épaisseur du liquide trouble nécessaire pour intercepter la vue d'une lumière, ont été observées à l'aide de l'appareil décrit d'autre part (1).

(1) Appareil Aglot.

Dans toutes les opérations ci-après relatées, les solutions de sulfates ont été précipitées dans un flacon jaugé de 50 centimètres cubes, et le volume final du liquide amené au trait de jauge.

Liqueurs employées : 1° solution titrée de sulfate de potasse; 2° solution de chlorure de baryum, à 30 grammes au litre; 3° solution de dextrine blonde à 12° B. environ.

D'une manière générale, toute variation dans l'état des liquides (dilution, acidité, température) et dans la manière de les réunir (chlorure, introduit avec une mesure ou avec une pipette, en versant directement ou le long des parois, rapidement ou lentement), entraîne, pour la même teneur, une variation dans l'opacité.

Il serait trop long et parfaitement inutile, du reste, de passer en revue toutes les combinaisons de ces diverses causes de variation. Quelques citations suffiront à titre d'exemple.

Expériences a. — Dans un flacon jaugé de 50 centimètres cubes, on introduit d'abord l'acide, s'il y a lieu, puis 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate de potasse à 10 grammes au litre et de l'eau jusqu'à 25 centimètres cubes. La précipitation est faite avec 10 centimètres cubes de la solution de chlorure de baryum dans un tube et versée brusquement, on agite par quelques tours, on laisse reposer deux minutes, on met un peu de solution de dextrine et on complète au trait de jauge.

A la température de 18°, j'ai obtenu les épaisseurs suivantes :

1°	Sans acide, épaisseur.....	6,1
2°	5 ^{cc} d'acide (1), épaisseur.....	8,5
3°	10 —	9,7
4°	15 —	12,7
5°	20 —	14,1
6°	25 —	15,2
7°	30 —	16,8
8°	35 —	18,0
9°	40 —	19,2
10°	45 —	19,2

Expériences b. — Toutes les conditions restant identiques, sauf la quantité de solution de sulfate introduit :

1°	5 ^{cc} d'acide...	7,5 sulfate.....	11
2°	5 —	5 —	16
3°	15 —	7,5 —	16
4°	15 —	5 —	20 5
5°	35 —	7,5 —	22,8
6°	35 —	5 —	29

(1) Une goutte valant 0^{cc},06 (acide chlorhydrique).

Si, au lieu de verser avec un tube servant de mesure, on emploie une pipette à débit rapide, le bec à 10 centimètres cubes au-dessus du niveau du liquide, les épaisseurs sont :

Pour 15 ^e d'acide.....	10 ^{cc} sulfate.....	12,5
— 15 —	5 —	15,2

Expériences c. — Opérant comme précédemment, mais sur 10 centimètres cubes d'une solution empirique de sulfate de potasse, avec 14 gouttes d'acide, et ne faisant varier que la température

16° Épaisseur.....	26
20° —	29,2
24° —	29,6
35° —	32,0
50° —	34,0
100° —	au delà de 50

Expériences d. — Si, à une partie de l'eau employée dans les expériences a, pour amener le sulfate à 25 centimètres cubes avant précipitation, on substitue de l'alcool à 95° en quantités croissantes, on obtient, pour une acidité représentée par 15 gouttes, à la température de 18° :

		10 ^{cc} sulfate.	5 ^{cc} sulfate.
1° Degré alcoolique.....	6°	9	"
2° —	8,7	8,2	"
3° —	13	7,8	"
4° —	19	6,9	13,6
5° —	24,7	6,5	13,0
6° —	28,4	6,2	12,4

Expériences e. — Pour une acidité représentée par 13 gouttes :

		10 ^{cc} sulfate.	7 ^{cc} ,7 sulfate.	5 ^{cc} sulfate.
1° Degré alcoolique.....	6°	8,40	11,2	16,7
2° —	8°	7,80	10,3	15,5
3° —	10°	7,10	9,4	14,05
4° —	12°	6,60	8,7	13,10
5° —	15°	6,13	8,1	12,3
6° —	20°	6,04	8	12,1
7° —	23°	6,00	8	12

Expériences f. — Si, au lieu de porter la solution de sulfate à 25 centimètres cubes avec de l'eau et de l'alcool on le porte à 30 centimètres cubes, pour une acidité représentée par 0^{cc},80

d'acide chlorhydrique pur, une température comprise entre 15 et 20°, et un degré alcoolique allant de 22 à 26 :

L'épaisseur observée pour 10 ^{cc} de sulfate, reste égale à				6
—	—	5	—	12
—	—	2,5	—	24

Une variation, même sensible, dans la vitesse d'arrivée du chlorure n'a pas d'influence.

Au-dessous de 15° et au-dessus de 20° de température, on retrouve les mêmes chiffres, mais à la condition que le chlorure soit versé très brusquement sur le sulfate, de façon qu'il y ait choc, et qu'après précipitation, on agite par à coups secs.

Causes des variations d'opacité. — L'instabilité extrême de l'opacité en solution aqueuse et ses modifications en solution alcoolique pour une même teneur, sont liées intimement aux variations des particules qui constituent le précipité, dans leurs formes, leurs dimensions et leur pureté.

Il est évident que, pour une même teneur, l'opacité augmente quand le volume des particules et leur pureté diminuent, et *vice-versa*.

Ces formes et dimensions varient à l'infini, comme les conditions de précipitation elles-mêmes.

1° *Solution aqueuse* (exp. a). — Quand il n'y a pas d'acide, le précipité, vu au microscope, paraît amorphe.

Avec 5 gouttes d'acide, soit 0^{cc},3 pour 25 centimètres cubes de solution de sulfate, les particules sont fuséiformes, très amincies, ajourées comme une dentelle. Pour les solutions diluées, obtenues avec 7^{cc},5 et 5 centimètres cubes de la liqueur titrée de sulfate, les formes, dimensions et aspect restent sensiblement les mêmes.

Quand la quantité d'acide augmente, les particules prennent la forme de deux fers de lance les pointes en dehors, réunis à leur base par un nœud. Leur surface est marquée de petits points qui, pour 10 gouttes ou 0^{cc},60 d'acide, sont assez nombreux pour modifier les contours. Quand on dilue, les particules deviennent plus petites.

Au fur et à mesure que l'on met plus d'acide, la forme générale restant la même, la surface devient plus nette, la longueur diminue, le milieu renfle et, quand on atteint 30 gouttes, soit 1^{cc},8, le contour est un losange parfait à lignes accentuées et à surface uniforme. Les dimensions de ces losanges augmentent avec l'acide et diminuent très rapidement avec la dilution.

En élevant la température avant précipitation, on atteint plus

rapidement la forme extrême du losange à fortes dimensions. Elle est obtenue, à une température voisine de l'ébullition, avec 16 gouttes, ou 0°,96 d'acide.

D'une manière générale, en solution aqueuse, le volume et la pureté des particules augmentent et l'opacité correspondante diminue, avec, la quantité d'acide, la concentration de la solution de sulfate, la température et le ralentissement de la vitesse d'arrivée du chlorure de baryum, tout au moins dans les limites observées.

La moindre variation dans ces conditions, pour une même teneur, amène une variation notable dans l'aspect et les dimensions, d'où cette instabilité dans l'opacité qui a effrayé les premiers opérateurs et qui, du reste, rend impossible le dosage optique en solution aqueuse ;

2° *En solution alcoolique.* — On retrouve, en solution alcoolique, la succession des mêmes formes en double fer de lance, aboutissant au losange quand on augmente progressivement la quantité d'acide, mais la sensibilité aux variations de température et de mode des mélanges est incomparablement moindre et l'état de concentration ou dilution, dans les limites de teneurs observées, est sans action appréciable.

Dans les degrés alcooliques inférieurs, pour une acidité moyenne, on trouve encore à la surface des particules quelques parasites, mais moins nombreux, à conditions semblables, qu'en solution aqueuse. Ils disparaissent peu à peu quand le degré alcoolique augmente et à 20° les surfaces sont absolument nettes.

Pour une même teneur, toutes choses restant égales d'ailleurs, les particules sont de volume plus faible en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. Vers 20°, elles ont la forme de bâtonnets très petits, isolés ou groupés en croix et étoiles, sans parasites.

Entre 23 et 26°, dans les conditions des expériences e, les particules se réduisent à des points isolés ou en chaîne rappelant absolument les micrococcus, quand la température va de 15 à 20°, ou en dehors de ces limites, quand on prend les précautions indiquées.

Influence des corps étrangers en solution. — En solution aqueuse cette influence s'exerce d'une manière très énergique et vient s'ajouter aux causes ci-dessus indiquées pour exagérer encore l'instabilité signalée.

En solution alcoolique, à partir de 6°, la présence même des tartrates, dans la proportion qu'on rencontre dans la plupart des vins normaux, n'influe pas d'une manière sensible sur l'opacité. Si la quantité d'acide tartrique est augmentée, comme cela se

passé généralement aujourd'hui, dans le commerce des vins, par exemple, entre 6 et 22°, l'opacité est augmentée, il y a formation de tartrate de baryte appréciable.

Dans les conditions des expériences *e*, la présence de cet acide, même quand son quantum dépasse d'une manière notable les limites indiquées, n'exerce pas d'action sensible sur l'opacité.

L'acide nitrique et les nitrates modifient, dans tous les cas, l'intensité du trouble en l'augmentant, mais il est possible, à la rigueur, de régulariser et évaluer leur influence, ainsi qu'il sera démontré dans une note ultérieure.

Conditions de dosage. — Ainsi que je l'ai déjà dit, il est impossible de définir des conditions de dosage en solution aqueuse.

En solution alcoolique, si on ne fait varier que la dilution, ou ce qui revient au même, la teneur (exp. *d*), pour un même degré alcoolique, les formes et dimensions des particules restent très sensiblement identiques. Dans les degrés compris entre 6 et 20, on rencontre encore des parasites résultant d'entraînement de corps étrangers, mais leur effet d'opacité additionnel reste le même, tout au moins entre certaines limites assez larges pour qu'on puisse en rapprocher facilement la teneur d'une solution quelconque (exp. *d'*).

Il en résulte que la relation entre les teneurs et les épaisseurs affecte la forme $Q(E + a) = c$; *Q*, teneur; *E*, épaisseur; (*a* et *c* restant constants pour le même degré et variant avec lui).

a et *c* déterminés une fois pour toutes par deux expériences, à l'aide d'une liqueur titrée pour tous les degrés alcoolique de 6 à 20, tout opérateur, pourra par la détermination de l'épaisseur correspondant à une solution quelconque de degré alcoolique connu, en faisant application de la relation $Q(E + a) = c$ déduire la teneur en sulfate de cette solution. L'approximation sera largement suffisante, s'il a suivi aussi exactement que possible les prescriptions du mode opératoire admis, car ainsi que nous l'avons vu plus haut, la sensibilité de variations de formes et dimensions des particules, correspondant aux variations de conditions de précipitation n'ont qu'une faible amplitude, négligeable quand il ne s'agit que des légers écarts inhérents à toute opération expérimentale.

On a donc ainsi un moyen pratique de dosage, mais il a ses inconvénients : 1° il exige la détermination préalable du degré alcoolique, ou l'introduction d'alcool de manière à avoir un degré bien défini; 2° la présence de l'acide tartrique peut devenir une cause d'erreur.

Entre 22 et 26°, en se plaçant notamment dans les conditions des expériences *e*, les particules sont nettes, leurs dimensions ne

varient pas d'une teneur à l'autre et par suite, ainsi que le confirme l'expérience, la relation entre les teneurs et les épaisseurs devient $Q, E = c$, c invariable.

Les conditions de précipitation étant faciles à réaliser, les écarts dans les détails d'opération ayant une influence moindre encore que dans le cas précédent et les corps étrangers, n'exerçant pas d'action, le dosage devient par ce mode de procéder absolument pratique et en quelque sorte technique.

On a, au besoin, un contrôle, en s'assurant que les particules se présentent sous la forme de points, ou en faisant une deuxième opération sur la solution diluée.

On n'a pas à se préoccuper de l'accuité visuelle personnelle, attendu que tout opérateur, peut par une seule expérience avec liqueur titrée, ne prenant pas plus de cinq minutes, établir la relation afférente à sa vue.

Résumé. — En liqueur aqueuse pas de dosage optique possible. Ceux qui ont procédé à des essais dans ces conditions ont échoué et devaient fatalement échouer.

En liqueur alcoolique entre 6 et 20°, le dosage devient possible, mais présente des inconvénients.

En liqueur alcoolique et dans le mode opératoire des expériences e , le dosage est absolument pratique.

Il est facile et rapide.

Observations relatives au dosage par les méthodes ordinaires :

1° Par pesées. — Pour rendre ce dosage facile et exact il convient : (a) d'obtenir des particules assez grosses pour qu'elles se séparent bien, ne passent pas à travers le filtre et se laissent laver facilement; (b) d'éviter la formation de précipités secondaires parfois difficiles à séparer.

Les auteurs recommandent d'étendre la liqueur de sulfate, de l'acidifier convenablement, et de faire la précipitation à une température voisine de l'ébullition. L'étude qui précède confirme et explique ces prescriptions, elle indique en outre que souvent elles ne suffisent pas pour éviter les entraînements et la formation de sels de baryte étrangers, elle confirme par cela même la nécessité d'une reprise du précipité par l'acide chlorhydrique étendu, précaution assez souvent négligée. Elle indique aussi qu'il serait profitable de faire la précipitation en liquide alcoolisé de 20 à 25°. 30/0 d'acide chlorhydrique suffirait. En opérant à la température de 25 à 30° et en versant le chlorure par filet mince, le long des parois, on aurait des particules suffisamment volumineuses, exemptes de corps étrangers et qui, par suite, seraient d'un lavage facile.

La dilution correspondant à 2 à 4 grammes du sulfate de potasse au litre est très convenable dans tous les cas.

2° *Par liqueurs titrées.* — Diverses modes de procéder sont employés : (a) la solution de sulfate, suffisamment étendue et acidifiée, portée à une température voisine de l'ébullition est traitée par une solution de chlorure de baryum coulant d'une burette graduée. On filtre de temps en temps un peu de la liqueur pour essayer qu'on reverse dans la solution; on ajoute du chlorure jusqu'à ce qu'on ait obtenu un filtratum dans lequel 2 ou 3 gouttes de chlorure de baryum ne produisent plus de trouble. De la quantité de chlorure employé on déduit le quantum de sulfate; (b) on opère à froid dans les mêmes conditions mais en mettant l'acide dans la liqueur titrée; (c) on opère également à froid avec une liqueur titrée et acidifiée, mais toute la solution précipitée est filtrée après ébullition pour être essayée et on répète l'opération sur le même volume jusqu'à ce qu'on constate que 2 à 3 gouttes de chlorure ne produisent plus de trouble sur le filtratum.

Les observations relatives au dosage par pesées sont applicables à la première méthode.

Pour la troisième il y a lieu de remarquer que, dès le début de précipitation, la quantité d'acide est très faible et que, par suite, doit y avoir formation de parasites. L'ébullition est bien de nature à les réduire, mais si la teneur en sulfate est très faible, la proportion d'acide est elle-même faible et peut l'être assez pour ne pas assurer la redissolution des sels étrangers, sinon, peut-être, par une ébullition très prolongée.

Ce qui est dit pour la troisième méthode s'applique à *fortiori* à la deuxième.

Il vaudrait mieux dans ces deux cas acidifier la solution de sulfate avec 3 à 4 0/0 d'acide.

Comme dans la méthode par pesées, il paraît avantageux, pour les motifs indiqués, d'opérer en solution alcoolique à 20° acidifiée à 3 à 4 0/0 et à la température de 25 à 30°.

NOTA. — Il n'est pas inutile d'observer en terminant que les difficultés énumérées ci-dessus, sont spéciales à l'acide sulfurique qu'on ne les retrouve pas quand il s'agit du dosage optique d'autres corps.

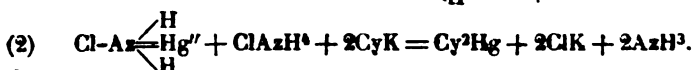
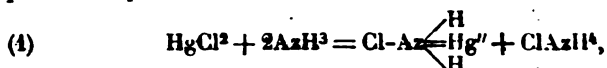
N° 126. — Méthode générale pour le dosage du mercure sous une forme quelconque; M. G. DENIGES.

Les diverses méthodes volumétriques indiquées pour le dosage du mercure nécessitent soit l'absence de coloration du liquide

essayer, soit celle des matières organiques ou des substances oxydantes, soit enfin une concentration sensiblement constante, toutes conditions qui restreignent l'emploi de ces méthodes à un nombre assez limité de cas.

Celle de Hannay paraît au premier examen d'une application plus générale : elle repose sur ce fait que l'ammoniaque libre produit un précipité ou, si la quantité de mercure est très faible, une opalescence de chloramidure de mercure, dans les solutions mercuriques renfermant du chlore à l'état de chlorure ; ce précipité disparaît par une quantité de cyanure de potassium proportionnelle à la dose de sel mercurique soumise à l'essai.

L'équation qui la résume peut donc s'écrire, en prenant le sublimé pour exemple :



Malheureusement, le cyanure de potassium n'est pas le seul dissolvant du chloramidure de mercure ; les alcalis caustiques, les sels ammoniacaux, certaines substances organiques, etc., le dissolvent aussi en proportion variable avec leur quantité et la concentration des liqueurs, et l'expérience apprend qu'on a, de ce chef, des erreurs qui peuvent être parfois considérables.

Tuson et Neison (1) ont bien essayé d'apporter des modifications au mode opératoire d'Hannay, de chasser notamment les sels ammoniacaux par ébullition, avec le carbonate de potasse, mais, malgré leurs efforts, la sensibilité du procédé modifié est encore fonction de bien des variables et il n'est pas applicable à un plus grand nombre de cas que les autres modes de dosage du mercure connus ; il est même, sous ce rapport, très inférieur aux procédés Namias (2) et Laborde (3), fondés sur l'usage du chlorure stanneux.

La méthode que je vais décrire et qui se rapproche de celle d'Hannay par l'emploi du cyanure potassique, est d'une application absolument générale ; elle permet même le dosage immédiat de l'iodure de mercure soit en nature, soit déjà solubilisé par un iodure alcalin.

(1) *Chem. Soc.*, 1877, p. 679.

(2) *Gaz. chim. ital.*, 1891, t. 2, p. 21.

(3) *Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 3 mars 1892.

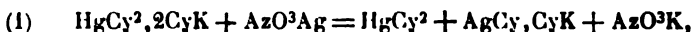
On peut la considérer comme une extension de la méthode cyanimétrique que j'ai décrite (1).

Lorsqu'on met un sel mercurique en présence d'un excès de cyanure de potassium, il se produit du cyanure mercurique qui tend à se combiner à l'excès de CyK , pour former du cyanure mercuricopotassique :



(R'' étant un radical acide quelconque).

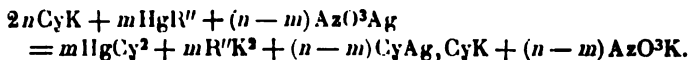
Si l'on ajoute au mélange de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent déci-normal, on aura :



et au moment où cette double décomposition sera complète, un trouble blanc d'iodure d'argent apparaîtra.

Chaque molécule d'azotate d'argent prendra 2 molécules de cyanure de potassium, soit combiné à HgCy^2 , soit libre et, d'après la proportion qu'on en emploiera, on pourra déduire la quantité de cyanogène combiné au mercure et, par suite, celle du mercure lui-même.

En effet, la réaction totale peut s'écrire, en général :



Si donc on connaît $2n$ et par suite n d'une part et $(n-m)$ de l'autre, $n-(n-m)$ donnera m , la quantité de mercure. De plus, comme une quantité $2q$ (en molécules) de CyK correspond à q molécules d'azotate d'argent, si le titre t (en argent) de la solution cyanurée est connu, le calcul se simplifie beaucoup.

En réalité, la double décomposition entre le cyanure mercuricopotassique et l'azotate d'argent n'est presque jamais aussi complète que l'indique l'équation théorique (1) écrite plus haut. Une certaine quantité, toujours très faible, de cyanure double demeure indécomposée et cette quantité paraît croître lentement avec la masse totale de CyK mis en présence de la solution mercurielle. Mais pour une dose déterminée de CyK (10^{cc} par exemple d'une solution de CyK équivalente à $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$ ou de titre t très voisin), cette quantité ne correspond pas à plus de 0^{cc},2 de CyK , de ce titre ; en outre, nous donnerons un moyen très simple de corriger ces différences très légères pour les faire coïncider avec les valeurs théoriques.

(1) Sur une nouvelle méthode cyanimétrique et sur les applications qui en dérivent (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 6).

Les expériences suivantes démontrent ce qui vient d'être dit.

On a mis dans un vase à saturation des doses croissant de 1 à 20 centimètres cubes de solution N/10 de sublimé corrosif (1) et on a ajouté à chaque essai 10 centimètres cubes d'ammoniaque; 10 centimètres cubes de CyK équivalent à $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$, 100 centimètres cubes d'eau et 5 gouttes d'iodure de potassium à 20 0/0. Puis on a versé $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$ jusqu'à louche persistant.

On a ainsi employé :

^{cc}			^{cc}	
9,50	d'azotate d'argent N/10,	pour l'essai avec	1	de sublimé N/10
8,85	—	—	2	—
7,90	—	—	4	—
7,40	—	—	5	—
6,90	—	—	6	—
5,85	—	—	8	—
4,80	—	—	10	—
3,80	—	—	12	—
2,80	—	—	14	—
2,35	—	—	15	—
1,85	—	—	16	—
0,90	—	—	18	—
0,45	—	—	19	—

Comme les 10 centimètres cubes de CyK introduits dans chaque essai auraient absorbé, s'ils eussent été seuls, 10 centimètres cubes d'azotate d'argent N/10, les différences entre 10 centimètres cubes et les quantités de sel d'argent employées dans ces essais, correspondent au sel mercurique passé à l'état de HgCy^2 .

On trouve ainsi que :

HgCl^2 N/10.		AzO^3Ag N/10.	
1	^{cc} absorbe autant de CyK N/10 que	10—9,50=0,50	au lieu de 0,50
2	—	10—8,85=1,05	— 1
4	—	10—7,90=2,10	— 2
5	—	10—7,40=2,60	— 2,50
6	—	10—6,90=3,10	— 3
8	—	10—5,85=4,15	— 4
10	—	10—4,80=5,20	— 5
12	—	10—3,80=6,20	— 6
14	—	10—2,80=7,20	— 7
15	—	10—2,35=7,65	— 7,50
16	—	10—1,85=8,15	— 8
18	—	10—0,90=9,10	— 9
19	—	10—0,45=9,55	— 9,50

(1) Cette solution a été faite avec 13^{gr},55 de sublimé, 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et eau, quantité suffisante pour faire 1 litre de liquide.

Il est facile de voir que, dans les conditions indiquées, les chiffres expérimentaux sont très voisins des nombres théoriques; pour les identifier avec ces derniers, il suffit de faire usage des deux formules qui vont être indiquées.

Appelons a la portion *trouvée* d'azotate d'argent équivalant au cyanure combiné avec le mercure et x la quantité *corrigée* correspondante; on a, pour a compris entre 0 et 5,5 :

$$(1) \quad x = a \times 0,96,$$

et pour a compris entre 5,5 et 9,5 :

$$(2) \quad x = (a \times 1,04) - 0,45.$$

C'est ainsi qu'on trouve, en appliquant ces formules :

$a.$	$x.$	VALEUR THÉORIQUE.	DIFFÉRENCE en cent. cubes.
0,50	0,48	0,50	- 0,020
1,05	1,009	1	+ 0,008
2,10	2,016	2	+ 0,016
2,60	2,496	2,50	- 0,004
3,10	2,976	3	- 0,024
4,15	3,981	4	- 0,016
5,20	4,992	5	- 0,008
6,20	5,998	6	- 0,002
7,20	7,038	7	+ 0,038
7,65	7,505	7,50	+ 0,005
8,15	8,026	8	+ 0,026
9,10	9,016	9	+ 0,016
9,55	9,482	9,50	- 0,018

Comme on le constate par ce tableau, les différences entre les résultats corrigés et ceux qu'indique la théorie sont négligeables.

Si l'on fait les essais indiqués plus haut, en portant le volume de 110 ou 120 centimètres cubes au double et même au triple, par addition d'eau, les chiffres obtenus sont exactement les mêmes que précédemment; ce qui démontre que la dilution, même dans de très larges limites, est sans effet appréciable sur ces résultats. En ajoutant 20 0/0 d'alcool, il n'y a pas non plus de changement. On n'en constate pas davantage, en employant au lieu de la solution aqueuse ou très faiblement acidé de sublimé (1/2 0/0) indiquée plus haut, des liqueurs renfermant 50 et même 100 fois plus d'acide chlorhydrique, azotique, sulfurique, etc. Il suffit seulement, dans ces cas, pour saturer l'excès d'acidité du milieu, de porter de 10 à 15 centimètres cubes la dose d'ammoniaque ajoutée.

La constance vraiment remarquable des résultats, leur indépendance de l'état d'acidité ou d'alcalinité du liquide mercuriel, de son pouvoir oxydant, de sa coloration et de la dilution, la possibilité d'opérer en présence des acides minéraux forts, notamment ClH et AzO^3H enfin la facilité de dissoudre l'iodure mercurique dans CyK , tout cela m'a fait penser que cette méthode pouvait être employée d'une manière beaucoup plus générale qu'aucune de celles qui sont connues pour le dosage du mercure, même en présence des matières organiques et qu'on pouvait l'utiliser :

1° Pour l'analyse rigoureuse des substances mercurielles pures ou mélangées ;

2° Pour celle des médicaments à base de mercure et pour les solutions très diluées ;

3° Pour la détermination des tannins, des alcaloïdes et des albuminoïdes en utilisant le procédé par reste et en général pour toute substance pouvant contracter une combinaison définie avec le mercure (thiophène, sulfo-urée, mercaptans, ammoniacques simples ou complexes, etc.).

C'est ce que je développerai ultérieurement, me contentant d'étudier ici le premier point signalé.

Dosage d'une combinaison mercurielle quelconque. — Pour qu'elle soit susceptible d'être dosée par la méthode cyanimétrique, la combinaison mercurielle essayée doit être amenée sous forme de sel au maximum. On y arrive facilement par l'emploi de l'eau régale ou de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse.

J'ai montré dans un autre travail (1) que, contrairement à l'opinion de Personne (2), ces modes de chloruration des composés mercuriels n'entraînent pas de *perte appréciable* en mercure, à condition d'opérer en liqueur fortement acide et en se servant d'un tube pour pratiquer l'attaque à chaud. On peut même ainsi pousser *sans inconvénient* l'évaporation de la masse réagissante, jusqu'à ce qu'il se forme dans le tube un léger précipité dû à l'insolubilisation du chlorure mercurique produit.

Du reste, dans notre nouvelle méthode, il n'est pas nécessaire de mener aussi loin l'évaporation du liquide acide, sauf pour deux ou trois corps qui seront indiqués.

Le mode opératoire général est, d'ailleurs, le suivant :

1 gramme de la combinaison à essayer, pulvérisé, sera mis dans

(1) Étude sur le dosage du mercure par l'iodure de potassium (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, p. 97, avril 1896).

(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 56, p. 951; 1363.

un tube à essais ayant 12 à 13 centimètres de haut et 18 à 20 millimètres de diamètre, avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 1 centimètre cube d'acide azotique (ces doses d'acides seront doublées pour le cinabre); on portera à l'ébullition jusqu'à dissolution complète, on ajoutera 10 centimètres cubes d'eau et on introduira la liqueur obtenue, ainsi que l'eau qui servira à laver le tube, dans un matras jaugé de 100 centimètres cubes qu'on achèvera de remplir jusqu'au trait de jauge.

Dans le cas du cyanure de mercure et du cinabre, il est nécessaire, après avoir obtenu la dissolution dans l'eau régale, de maintenir l'ébullition continue, en agitant presque constamment, jusqu'à ce qu'un commencement de précipité cristallin apparaisse dans le liquide chauffé. A partir de ce moment, on continue l'opération comme plus haut, en ajoutant l'eau et complétant le volume à 100 centimètres cubes.

Avec le sulfocyanate mercurique, il suffit de mettre la substance dans un matras de 100 centimètres cubes avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 2 centimètres cubes d'eau; on agite jusqu'à dissolution totale, ce qui est très rapide, puis on amène aussitôt le volume à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée. On peut, du reste, procéder ainsi avec un grand nombre de sels mercuriques : chlorure, bromure, acétate, sulfate, etc.

Quel que soit le moyen employé pour obtenir la solution finale S, on met dans un vase à précipité, cylindro-conique, d'au moins un quart de litre, 10 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres cubes de CyK équivalant à $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$, 5 ou 6 gouttes de IK à $1/5$ et 20 centimètres cubes de liqueur S; on agite et on verse $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$ jusqu'à opalescence nette, persistante.

Soit q , la quantité d'azotate d'argent employée $(10-q) = a$ représente la proportion d'azotate d'argent $\text{N}/10$ correspondant au mercure contenu dans 20 centimètres cubes de S ou, ce qui revient au même, dans $0^{\text{sr}},20$ de la substance essayée. On corrigera ce chiffre en utilisant les formules indiquées plus haut, c'est-à-dire en le multipliant par 0,96 s'il est compris entre 0 et 5,5 ou par 1,04 et retranchant 0,45 du résultat s'il est supérieur à 5,5. Le nouveau chiffre corrigé x , multiplié par $0^{\text{sr}},020$, donnera la quantité de mercure renfermée dans $0^{\text{sr}},20$ de substance; la proportion centésimale sera donnée par l'expression :

$$\frac{x \times 0,020 \times 100}{0,20} = 10x.$$

Dans le cas où l'on aurait peu de produit mercuriel à sa disposi-

tion, on pourrait se contenter de peser 0^{gr},20 de substance qu'on traiterait par un mélange de 10 gouttes de ClH et 5 gouttes de AzO³H ; puis, l'attaque effectuée, on mettrait la totalité de l'essai dans un vase de Bohême avec les proportions d'eau, d'ammoniaque et de liqueur argentique prescrites précédemment, et on achèverait le dosage comme plus haut.

Les iodures de mercure, si difficiles à analyser par les autres méthodes de dosage du mercure, se titrent avec la plus grande facilité par le procédé cyanométrique.

Dans le cas de l'iodure mercurique, si ce composé est à l'état solide, on en pèse 0^{gr},40 (à cause du poids moléculaire élevé du produit) et on le met en contact avec 10 centimètres cubes de CyKN/10 ; par agitation et trituration avec une baguette de verre, la dissolution est extrêmement rapide ; on ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque, 100 centimètres cubes d'eau et directement de l'azotate d'argent N/10, jusqu'à opalescence (l'indicateur étant apporté par le corps analysé lui-même). Le calcul se fait comme il a déjà été dit.

C'est ainsi que, pour 0^{gr},40 d'iodure de mercure très pur traité dans ces conditions, j'ai employé pour obtenir l'opalescence 1^{cc},1 d'azotate d'argent ; donc, dans ce cas :

$$a = 10 - 1,1 = 8,9$$

et

$$x = a \times 1,04 - 0,45 = (8,9 \times 1,04) - 0,45 = 8,806.$$

La proportion centésimale de mercure est donnée par l'expression :

$$\frac{8,806 \times 0,020 \times 100}{0,40} = 44,03,$$

la théorie exigeant 44,05.

Si l'iodure mercurique était dissous dans un iodure alcalin, il suffirait de prendre une quantité de dissolution ne renfermant pas plus de 0^{gr},40 de HgI² et d'achever le titrage ainsi qu'il a été dit.

Pour l'iodure mercurieux, on le traitera par l'eau régale, ainsi que les autres préparations mercurielles, et on ajoutera de l'iodure de potassium, comme indicateur, au moment du titrage ; sans cela, l'eau régale déplaçant la majeure partie de l'iode primitivement combiné au mercure et cet iode disparaissant par l'ébullition du mélange, on ne pourrait avoir l'opalescence indicatrice finale due à la production d'iodure d'argent.

En appliquant cette méthode à diverses combinaisons mercurielles pures, j'ai obtenu les résultats suivants :

SUBSTANCES ESSAYÉES.	TITRE CENTÉSIMAL EN MERCURE.		DIFFÉRENCE p. 100.
	Trouvé.	Calculé.	
Cyanure mercurique.....	79.22	79.37	0.15
Calomel.....	84.91	84.92	0.02
Oxyde mercurique (rouge).....	92.71	92.50	0.15
Sulfure de mercure (cinabre naturel) ...	85.98	86.21	0.23
Orthoarséniate trimercureux.....	81.30	81.19	0.11
Sulfate trimercurique.....	82.34	82.43	0.09
Sulfate mercurieux cristallisé.....	80.78	80.65	0.13
Sulfocyanate mercurique.....	63.10	63.39	0.19
Iodure mercurique.....	44.03	44.05	0.02
Iodure mercurieux cristallisé.....	61.02	61.16	0.14

La facilité d'opérer sur un grand volume de liquide sans troubler les résultats permet d'appliquer la méthode cyanométrique au titrage de solutions mercuriques très étendues, en particulier à la liqueur de Van Swieten et aux liquides antiseptiques au sublimé à 1 gramme, un demi-gramme, un quart de gramme et même moins par litre, sans que la couleur rouge ou bleue dont on teinte aujourd'hui ces solutions nuise en rien à la perception de l'opalescence indicatrice finale.

C'est ainsi qu'avec 100 grammes de liqueur de Van Swieten, faite selon les prescriptions du Codex, on a employé, pour avoir l'opalescence, 2^{cc},5 d'azotate d'argent déci-normal ; donc, dans ce cas :

$$a = 10 - 2,5 = 7,5$$

et

$$x = (a - 1,04) - 0,45 = (7,5 \times 1,04) - 0,45 = 7,35.$$

Or, en multipliant x , c'est-à-dire 7,35 par le dix millième du poids moléculaire du sublimé 0^{gr},01355, nous aurons la quantité réelle de bichlorure existant dans 100 grammes de liqueur de Van Swieten ; nous trouvons ainsi 0^{gr},0996, au lieu de 0^{gr},0999, chiffre théorique.

Les papiers au sublimé pour la préparation extemporanée des liquides antiseptiques au mercure, dont l'usage se répand de plus en plus, se titrent très facilement en mettant en suspension ces papiers dans un quart de litre d'eau, agitant et laissant en contact pendant quelques minutes, complétant le volume à un demi-litre et opérant sur 100 ou 200 centimètres cubes du liquide rendu homogène par agitation.

Ces divers résultats et les applications qui seront développées ultérieurement démontrent que cette nouvelle méthode est la plus générale de toutes celles qui ont été indiquées pour le dosage volumétrique du mercure.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Transparence des métaux pour les rayons X; V. CHABAUD (*C. R.*, t. 122, p. 217). — Les métaux ont été laminés à l'épaisseur de 0^{mm},2. La plaque photographique sensible a été protégée contre la lumière par une double épaisseur de papier noir. La durée de la pose a été de quarante-cinq minutes.

Les métaux étudiés sont les suivants: plomb, zinc, cuivre, zinc amalgamé, étain, acier, or, argent, aluminium, platine.

Le platine seul, sous cette épaisseur de 0^{mm},2 est parfaitement opaque. L'aluminium est, comme on le sait, très transparent.

Le platine est traversé sous une épaisseur de 0^{mm},01.

Le mercure, sous une épaisseur de 0^{mm}, 1, est aussi opaque que le platine.

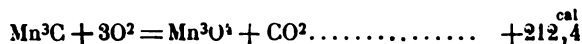
P. ADAM.

Chaleur de formation de quelques composés du manganèse; H. LE CHATELIER (*C. R.*, t. 122, p. 80). — Les essais ont été faits dans la bombe calorimétrique où l'on brûlait le corps étudié avec une quantité convenable de charbon.

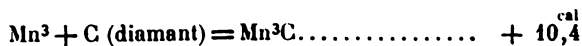
Le *manganèse métallique*, en passant à l'état d'oxyde salin, donne



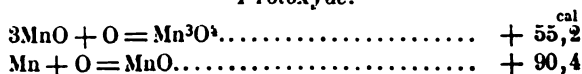
Le *carbure de manganèse* Mn³C donne



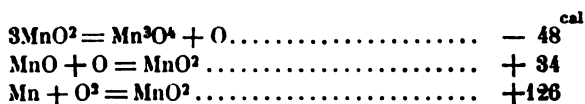
d'où l'on déduit



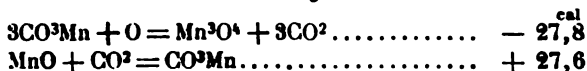
Protoxyde.



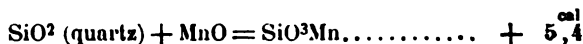
Bioxyde de manganèse. (On a employé le corps naturel.)



Carbonate de manganèse naturel.



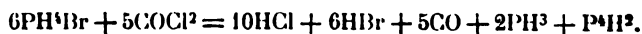
Silicate.



P. ADAM.

Action du chlorure de carbonyle sur quelques composés hydrogénés; A. BESSON (*C. R.*, t. 122, p. 140). — L'auteur a déjà transformé le chlorure de carbonyle en chlorobromure COClBr et bromure COBr^2 au moyen du bromure de bore. Le gaz bromhydrique, agissant sur le chlorure de carbonyle, donne ces mêmes corps en petite quantité. Mais le rendement est très faible.

Le bromure de phosphonium PH^4Br réagit lentement à 0° sur le chlorure de carbonyle; vers 50° , la réaction est très active et terminée en tubes scellés au bout de quelques heures. Les tubes, qui doivent être très résistants, laissent dégager, quand on les ouvre, un mélange des gaz acide chlorhydrique, bromhydrique, oxyde de carbone, hydrogène phosphoré et il ne reste dans le tube qu'un corps solide jaune qui est du phosphore solide d'hydrogène; la réaction peut se formuler.



L'énorme pression qui se développe dans les tubes s'explique par la production de corps presque tous gazeux; il ne faut jamais opérer qu'avec très peu de matière, sous peine de rupture des tubes les plus résistants.

L'acide iodhydrique sec se dissout abondamment à froid dans COCl^2 , mais, si l'on opère simplement dans un mélange de glace et de sel, il arrive invariablement un moment où une réaction tumultueuse se déclare, avec mise en liberté abondante d'iode. En opérant dans un bain de chlorure de méthyle, la dissolution s'opère régulièrement; mais déjà, au bout de quelques heures, les tubes fermés, abandonnés à une température de quelques degrés au-dessous de 0° , renferment un dépôt d'iode assez abondant, et les

gaz extraits des tubes renferment une quantité correspondante d'oxyde de carbone libre ; quant au liquide extrait, il ne renferme pas trace de dérivés iodés de COCl^2 et distille en entier à la température normale. Il semble donc que les dérivés iodés de COCl^2 soient particulièrement instables, car cette réaction, qui s'effectue à basse température, semblait très favorable à leur obtention.

L'iodure de phosphonium PH^4I réagit lentement à froid (0°) sur COCl^2 et, si on le maintient quelques jours au contact de COCl^2 liquide, en tubes scellés, à température variant de 0 à 10° , sa teinte passe du blanc au jaune, puis au rouge. A l'ouverture du tube, il se dégage du gaz chlorhydrique et de l'oxyde de carbone ; le corps solide restant, épuisé au sulfure de carbone bouillant, lui abandonne de l'iodure de phosphore P^2I^4 qui cristallise par refroidissement de la solution sulfocarbonique. Il reste enfin un corps solide brun, qui, débarrassé de l'excès de l'iodure de phosphonium (insoluble dans CS^2) par sublimation dans un courant de CO^2 à 100° , est formé en majeure partie de phosphore rouge de couleur brune ; cependant, cette matière contient toujours de l'iode (trouvé de 8 à 11 0/0), quoiqu'elle eût été épuisée au sulfure de carbone, pendant plusieurs heures, et qu'elle n'abandonnât plus trace d'iode ou d'iodure à ce liquide ; chauffée pendant plusieurs heures à 250° dans le vide, elle ne donne pas trace de sublimation. Un traitement à l'eau bouillante fait passer l'iode à l'état d'acide iodhydrique. D'après cela, il semblerait qu'on se trouve en présence de phosphore rouge, renfermant une petite quantité d'un sous-iodure de phosphore, insoluble dans CS^2 et non volatil. La réaction principale peut se formuler :



L'hydrogène phosphoré PH^3 semble sans action sur le chlorure de carbonyle, à froid comme à 200° . Ce n'est guère que vers 500° qu'on constate un dépôt jaunâtre ; mais, à cette température, l'hydrogène phosphoré est dissocié.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas à froid ; sous pression, la réaction s'établit vers 200° . Pour l'effectuer, on enferme dans des tubes résistants du chlorure de carbonyle et du bisulfure d'hydrogène qui se décompose à chaud en soufre et hydrogène sulfuré. Après quelques heures de chauffe à 200° , les tubes laissent dégager, quand on les ouvre, des gaz qui contiennent de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbonyle COS .

L'hydrogène sélénié ne réagit sur le chlorure de carbonyle qu'à 200° en vase clos. Il se dépose du sélénium et on a un mélange

d'oxyde de carbone et de gaz chlorhydrique. Si on élève la température à 230°, on a, non pas du sélénium, mais du chlorure Se^2Cl^2 , formé par l'action de l'excès du chlorure de carbone sur le sélénium mis en liberté.

P. ADAM.

Sur les nitrososulfures de fer ; C. MARIE et R. MARQUÉS (*C. R.*, t. 122, p. 1371). — En 1858, Roussin découvrait une classe de corps qu'il appelait nitrosulfures de fer. Les chimistes, qui ont repris la question, ont obtenu des produits différents, tout en opérant d'une façon analogue à celle de Roussin. La présence du groupe AzO étant seule indiscutée, on peut appeler ces produits *nitrososulfures de fer*.

Roussin assignait la formule $\text{Fe}^3\text{S}^3(\text{AzO})^3\text{H}^3$ à un produit obtenu en faisant bouillir un mélange de sulfate ferreux, d'azotite de potassium et de sulfure de sodium. Or, si on emploie un mélange de ces sels absolument neutres, on n'observe aucune production de nitrososulfure de fer ; la liqueur devient simplement verte, par suite de la dissolution du sulfure de fer dans le sulfure de sodium.

Si, cependant, on vient à ajouter à cette liqueur, tenant en suspension du sulfure de fer, une goutte d'un acide quelconque, on remarque immédiatement la production de nitrososulfure de fer, que l'on peut extraire de la liqueur au moyen de l'éther. Il paraît donc évident que le procédé de Roussin ne donne de résultats qu'en solution légèrement acide et qu'alors c'est l'acide azoteux libre qui agit sur le sulfure de fer.

Toutefois, si l'on ajoute à la liqueur la quantité d'acide nécessaire pour décomposer tout l'azotite, on observe une réaction violente avec dégagement de vapeurs nitreuses et destruction du nitrosulfure de fer. Il semble donc que l'acide ajouté attaque le nitrosulfure de préférence à l'azotite. Il fallait donc avoir recours à un acide faible. C'est ce qui a fait adopter le procédé suivant :

On commence par préparer du sulfure de fer, précipité du sulfate ferreux par le sulfure de sodium et bien lavé, puis on le met en suspension dans une solution d'azotite de sodium contenant pour 1 partie de FeS , 3 parties de AzO^2Na .

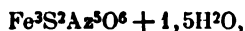
Le mélange est chauffé au bain-marie et l'on y fait circuler, pendant plusieurs heures, un courant d'acide carbonique ; la réaction est achevée quand tout le sulfure de fer a disparu.

On filtre alors et on laisse cristalliser ; au bout de douze heures le fond de la capsule est tapissé d'aiguilles brillantes groupées en houppes soyeuses.

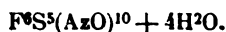
Ce mode de préparation permet l'introduction de groupes AzO dans toute molécule susceptible de les fixer.

Les cristaux, obtenus ainsi, sont noirs et ont tous les caractères extérieurs de ceux qui ont été décrits par les auteurs. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et surtout l'éther. Solubles également dans le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique. Insolubles dans le benzène et la ligroïne.

L'analyse conduit à la formule brute



assez voisine de celle donnée par Rosenberg :



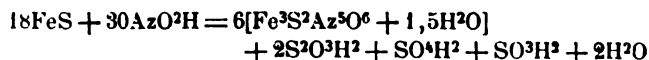
Le produit obtenu est spontanément altérable à l'air en donnant des vapeurs rutilantes. Il est décomposé par les acides avec dépôt de soufre et dégagement de vapeurs nitreuses.

Traité par la potasse à l'ébullition, il est décomposé, ainsi d'ailleurs que les produits antérieurement décrits, en donnant de l'oxyde Fe^2O^3 . H^2O et un nouveau produit nitrososulfuré non encore étudié.

Chauffé à 220° , en tubes scellés, avec de l'eau, le nitrososulfure donne du sulfate d'ammoniaque, de l'oxyde de fer et de l'azote libre. La formation des deux premiers produits s'explique facilement. Quant à celle de l'azote, elle s'expliquerait en admettant la présence d'un groupe AzO^3 , susceptible de donner de l'azotite d'ammoniaque, décomposable en azote et eau.

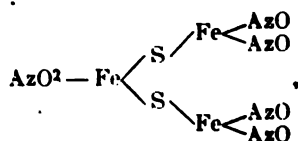
Si l'on chauffe les tubes seulement vers 200° , la décomposition s'effectue d'une façon moins simple, donnant entre autres produits de l'hyposulfite, du sulfite et du sulfate d'ammonium, et un composé vert encore à l'étude.

La formule $\text{Fe}^3\text{S}^2\text{Az}^5\text{O}^6 + 1,5\text{H}^2\text{O}$ peut trouver son explication dans le mode même de préparation. En effet, 3 molécules de sulfure de fer formeraient le groupement Fe^3S^3 , en perdant 1 atome de soufre; ce soufre se retrouve dans les eaux-mères à l'état de composés oxygénés, parmi lesquels on a caractérisé l'hyposulfite et le sulfate de sodium. On peut donc écrire l'équation de réaction suivante :



Le mode de décomposition du nitrosulfure permettant d'y supposer un groupe AzO^3 , et la présence des groupes AzO étant

admise depuis longtemps, on a pour ce composé la formule de constitution suivante :



ce qui en fait un azotite.

P. ADAM.

Action de la chaleur sur l'iodure mercurique ; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 122, p. 190). — Les chimistes qui ont étudié l'action de la chaleur sur l'iodure mercurique opéraient en présence de l'air, ce qui complique les résultats.

Dans le vide, l'iodure mercurique se décompose simplement en iodure mercurique et mercure, et cette décomposition est limitée.

On pourra étudier le plus facilement possible cette action sur le corps fondu, parce que le mercure mis en liberté gagne le fond des vases, en vertu de son poids spécifique, et se sépare très exactement, si l'on emploie des vases longs et étroits. De plus, si l'on chauffe à quelques degrés seulement au-dessus du point de fusion, à la fin de l'expérience, la solidification survient très rapidement ; aucun échange ne peut plus se faire entre les différentes couches, et l'état du système reste, après refroidissement, ce qu'il était pour la température donnée, un peu supérieure au point de solidification.

On constate facilement les faits suivants :

1° Décomposition. — Si l'on chauffe dans un tube scellé très court, après y avoir fait le vide, 50 grammes d'iodure mercurique jusqu'à fusion, on trouve, après refroidissement, du mercure métallique au fond du tube ; la partie supérieure étant une masse rouge à structure cristalline. A l'analyse on trouve que cette masse rouge est un mélange d'iodure mercurique et d'iodure mercurique. La proportion du mercure mis en liberté croît avec la température ; elle est considérable et atteint sensiblement 10 grammes si l'on chauffe l'iodure jusqu'à la température d'ébullition.

Pour la température de 300° (le point de fusion attribué jusqu'ici à l'iodure mercurique étant 290°), la décomposition du protoiodure de mercure s'arrête lorsque 100 grammes de la masse fondue surnageant le mercure contiennent 36^{gr},50 d'iodure mercurique.

2° Formation inverse. — Si l'on chauffe pendant vingt-quatre heures environ, à 300°, poids égaux de mercure et de biiodure de mercure, après avoir fait le vide, on trouve que le poids du mercure

libre a diminué, et que la masse surnageante est formée d'un mélange d'iodures mercurieux et mercurique.

Cette production d'iodure mercurieux est limitée; elle s'arrête lorsque, par le fait de la formation d'iodure mercurieux, 100 grammes du mélange fondu surnageant le mercure ne contiennent plus que 36^{rr},50 d'iodure mercurique, chiffre trouvé dans l'expérience de décomposition.

Cette dissociation, bien que produite par la chaleur seule se rapproche des cas de dissociation d'un solide sous l'influence d'un liquide; puisque la décomposition de l'iodure mercurieux est limitée, non par une tension gazeuse, mais par la proportion de Hgl² contenu dans la masse liquide.

Conclusions. — On ne peut fondre l'iodure mercurieux sans qu'il se décompose. Du mercure se sépare et gagne le fond des vases; la masse surnageante est un mélange d'iodure mercurieux et d'iodure mercurique.

On peut fondre sans décomposition, sans séparation de mercure, des mélanges riches en iodure mercurique, comme le mélange de deux molécules d'iodure mercurique et une molécule d'iodure mercurieux. Ni le point de fusion, ni le point d'ébullition donnés pour l'iodure mercurieux ne doivent être exacts.

On ne peut obtenir de cristaux d'iodure mercurieux exempts d'iodure mercurique par simple fusion. Toutefois l'iodure mercurique ayant un point de solidification plus bas que l'iodure mercurieux, le mélange fondu de ces deux corps abandonne, pendant le refroidissement des cristaux d'iodure mercurieux en premier lieu.

P. ADAM.

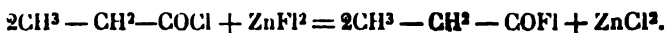
Sur les fluorures d'acides; MESLANS et F. GIRARDET (*C. R.*, t. 122, p. 239). — Le fluorure d'acétyle a déjà été obtenu par M. Meslans (t. 7, p. 457 et 459). Le procédé de préparation peut être généralisé. On fait réagir à froid le chlorure de l'acide sur le fluorure de zinc anhydre.

Fluorure de propionyle CH³-CH²-COFl. — Le chlorure de propionyle réagit avec facilité sur les fluorure d'arsenic, d'antimoine, de zinc, plus difficilement sur le fluorure d'argent.

Le fluorure d'antimoine et surtout le fluorure de zinc permettent d'obtenir très aisément le fluorure de propionyle par cette réaction.

Préparation. — On fait agir dans un ballon de verre 150 gr. de chlorure de propionyle sur 125 grammes de fluorure de zinc sec; la réaction commence à froid, la masse s'échauffe et il est bon de refroidir le ballon au début, le fluorure de propionyle étant très

volatil. Comme l'on a employé un léger excès de fluorure de zinc, tout le chlorure de propionyle est transformé en fluorure d'acide, d'après la réaction suivante :

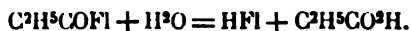


Il suffit de distiller au bain-marie pour séparer le fluorure de propionyle, qu'on conserve dans un flacon métallique.

Le fluorure de propionyle est un liquide incolore très fluide, qui bout à 44°. Sa densité à 15° est 0,972. Il est presque impossible de conserver ce liquide dans le verre, qui est rapidement attaqué.

L'action de l'eau, qui est presque immédiate avec le chlorure de propionyle, n'est que très lente sur le fluorure, à froid. Quelques centimètres cubes de ce dernier enfermés dans un tube avec quatre fois leur volume d'eau ne sont pas entièrement détruits après une demi-heure de contact.

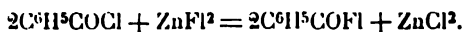
Ainsi le fluorure de propionyle ne fume pas à l'air. A chaud, la réaction est plus rapide. Il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'acide propionique, conformément à la réaction suivante :



Avec les solutions alcalines, la décomposition du fluorure de propionyle est très rapide. On obtient un mélange de fluorure et de propionate alcalins.

Avec les alcools, il se forme un éther et de l'acide fluorhydrique. Le gaz ammoniac donne du fluorure d'ammonium et de la propionamide.

Fluorure de benzoyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{COF}$. — Le chlorure de benzoyle réagit à froid sur le fluorure de zinc ; il se forme du chlorure de zinc et du fluorure de benzoyle



En opérant avec 50 grammes de chlorure de benzoyle et 30 gr. de fluorure de zinc sec et pulvérulent, c'est-à-dire avec un léger excès de fluorure métallique, on obtient d'excellents rendements en fluorure d'acide. En soumettant le mélange à la distillation, le fluorure de benzoyle passe tout entier entre 154 et 155°.

Le fluorure de benzoyle a été décrit par M. Guenez.

Le fluorure de benzoyle bout à 154°.

Il possède une odeur extrêmement irritante et provoque le larmolement.

L'eau n'agit que très lentement sur ce corps, même à la tempé-

rature de l'ébullition ; elle le décompose néanmoins en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'acide benzoïque.

Les alcalis dissous le décomposent avec plus de facilité.

Le gaz ammoniac ou sa dissolution transforme immédiatement le fluorure de benzoyle en fluorhydrate d'ammoniaque et benza-mide. Ce dernier corps a été séparé et caractérisé par son point de fusion, 125°.

Conclusions. — Les fluorures d'acides s'obtiennent aisément, et avec des rendements presque théoriques par l'action des chlorures d'acides sur le fluorure de zinc : ces corps attaquent rapidement le verre en présence de traces d'eau ; ils offrent, en présence de ce dernier corps, une stabilité plus grande que les chlorures, aussi ne fument-ils pas à l'air ; ils réagissent lentement sur les alcools pour donner des éthers, et rapidement sur l'ammoniac pour fournir les amides correspondantes.

P. ADAM.

Analyse de gaz d'éclairage ; G. F. JAUBERT, F. DUSSAUD et E. MÉTRAL (*Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, 3^e série, p. 34). — De façon à avoir une moyenne générale, ainsi que des résultats comparables entre eux, les analyses, au nombre de quatre, ont été faites, une chaque semaine, de mi-septembre à mi-octobre 1895, sur le gaz d'éclairage de la ville de Genève.

Voici la méthode générale suivie :

Le gaz d'éclairage a été, avant tout, débarrassé de l'hydrogène sulfuré ; ce dernier a été absorbé par de l'acétate de plomb. La très petite quantité d'acide sulfhydrique n'a pas été dosée. Le gaz, ayant subi cette première purification, a été renfermé dans un gazomètre exactement jaugé. Dans ce gaz purifié, il a été dosé : l'acide carbonique, le méthane, l'éthylène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'azote.

L'analyse a décelé quelques millièmes d'acétylène ; ceci confirme le même fait déjà observé par M. Berthelot.

1° L'acide carbonique a été absorbé en faisant barbotter dans de la potasse caustique (potasse Merck, exempte de carbonate) un nombre de litres de gaz exactement mesurés ;

2° L'oxyde de carbone, ainsi que la très petite quantité d'acétylène, ont été dosés en les faisant absorber par du chlorure cuivreux ammoniacal ;

3° L'éthylène a été absorbé par le brome à la lumière diffuse. Des essais d'absorption avec de l'acide sulfurique ont conduit aux mêmes résultats ;

58) EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

4° L'hydrogène, le méthane et l'azote ont été dosés par la méthode eudiométrique en faisant détoner le mélange à doser en présence d'un excès d'oxygène, puis absorbant l'acide carbonique formé par la potasse et l'oxygène en excès par l'acide pyrogallique.

Dans le tableau suivant sont consignés les résultats moyens auxquels ont conduit cette série d'analyses :

	Volumes en mètres cubes. m ³	Poids.	Chaleur dégagée par chaque gaz dans un mètre cube. cal
Éthylène.....	0,03	0,0382	453
Méthane.....	0,44	0,3150	4124,8
Oxyde de carbone..	0,06	0,0744	
Acide carbonique..	0,02	0,0400	
Hydrogène.....	0,45	0,0405	1395,7
	<u>1,00</u>		<u>6152,3</u>

La densité du gaz d'éclairage de la ville de Genève a été mesurée par les moyens ordinaires et a donné comme moyenne, à la température de 15° et à la pression de 760 millimètres : $d=0,36$.

1 mètre cube de gaz dégageant 6152^{cal},3, il faut 16^m,25 pour en dégager 100 ; mais, pratiquement, on emploie 29^m,1. Le rendement est donc de 56 0/0 du rendement théorique. G. F. JAUBERT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 JUIN 1896.

Présidence de M. RIBAN, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. HAZARD, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine.

Sont nommés membres non résidents :

M. MACHADO (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial de Lisbonne ;

M. MACHADO (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique de Lisbonne.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. CHASSIN, pharmacien, 2, rue des Tournelles, présenté par MM. LEXTREIT et MOUREU ;

M. Th. BASTIEN, chimiste au laboratoire municipal, présenté par MM. HALLER et BÉHAL ;

M. Jacques PASSY, 37, rue de Longchamps, à Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. Henri et Charles BARDOT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Charles PLATT, professeur de chimie et de toxicologie au collège médical Hahnemann, à Philadelphie, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. PAYÈZE, pharmacien à Guayaquil (République de l'Équateur), présenté par MM. HERRAN et MOUREU ;

M. Alexandre BIÉTRIX, chimiste à la Faculté de médecine de Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et BÉHAL ;

M. HADDON, chimiste à la Faculté de médecine de Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et BÉHAL ;

M. Jean BARDIN, pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Ecuyer, à Bruxelles, présenté par MM. A. BERGÉ et BÉHAL ;

M. GUÉHIN, pharmacien à Evian-les-Bains (Haute-Savoie), présenté par MM. PETIT et BÉHAL ;

M. l'abbé Ph. J. FILLION, professeur à l'Université Laval, à Québec (Canada), présenté par MM. FRIEDEL et HAMONET ;

M. WHITNEY, laboratoire de chimie de Boston, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. HAZARD-FLAMAND a déposé un pli cacheté à la date du 3 juin 1896.

M. ALLARY, directeur du laboratoire de Brest, a déposé un pli cacheté à la date du 11 juin 1896.

M. BARBET fait hommage à la Société d'un livre intitulé : *La rectification et les colonnes rectificatrices en distillerie*.

M. FRIEDEL offre, de la part de MM. Guye et Gautier, le livre de M. Hantzsch *sur la stéréochimie* qu'ils ont traduit. Ce livre expose la stéréochimie du carbone et de l'azote et contient une note additionnelle de M. Werner *sur la stéréochimie des composés minéraux*.

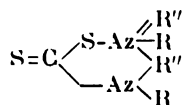
M. M. DELÉPINE, en faisant réagir l'acide sulfhydrique gazeux sur la triméthyltriméthylènetriamine a obtenu la méthylformothialdine $(\text{CH}_3)_3\text{Az}(\text{CH}_3)_3\text{S}^2$ identique à celle autrefois décrite par Wohl.

Par l'action du sulfure de carbone sur cette même base, il a obtenu un nouveau composé $\text{CS}(\text{CH}_3)_2\text{Az}(\text{CH}_3)_3$ que ses propriétés font considérer comme une carbothialdine ; c'est la diméthylformocarbothialdine. Il a aussi préparé $\text{CS}^2(\text{CH}_3)_2\text{Az}(\text{CH}_3)_3$.

En faisant agir l'iodeure de méthyle sur la diméthylformocarbothialdine, il a obtenu un iodhydrate cristallisé $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2\cdot\text{IH}$. Les recherches que M. Delépine a faites sur le composé $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$ lui font admettre la formule :



Enfin l'existence de carbothialdines substituées aux deux azotes lui fait modifier la formule de Mulder. Il représente les carbothialdines par le schéma

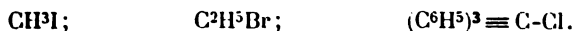


R, radical alcoolique ; R'', radical aldéhyde bivalent.

M. ROSENSTIEHL fait une communication *sur la différence entre sels et éthers*, à propos de la constitution des fuchsines, en réponse à M. Tortelli.

Ce dernier, pour réfuter la formule que M. Rosenstiehl a proposée pour la fuchsine $(H^3AzC^6H^4)^3 \equiv C-Cl$, dans laquelle l'élément électronégatif est uni au carbone, constate que les solutions aqueuses de ces combinaisons précipitent avec le nitrate d'argent la quantité théorique de chlorure d'argent, et que les sulfates donnent de même avec les sels solubles de baryum, la quantité calculée de sulfate de baryte. Il en conclut que les fuchsines réagissent comme des sels et que la formule de M. Rosenstiehl est inexacte ; il faut conserver celle de MM. Fischer et Nietzki qui en fait de véritables sels.

M. Rosenstiehl prouve par des exemples connus que la facilité avec laquelle la double décomposition s'effectue en solution aqueuse entre les sels et les réactifs des acides qui entrent dans leur constitution n'est nullement le propre des sels seuls et qu'il y a des éthers qui réagissent tout aussi rapidement. Exemple :



D'autre part, il montre qu'il y a des sels : les acétochlorures ferriques de M. Scheurer-Kestner, les iodométhylates du triamido-triphénylméthane et surtout les sulfates de chrome de M. Recoura, qui se refusent à obéir immédiatement aux lois de Berthollet, et que, dans les cas cités, la réaction est aussi lente qu'avec des éthers.

Le caractère invoqué par M. Tortelli n'est donc plus conforme à l'état actuel de la science ; on ne connaît pas de réaction chimique permettant de distinguer les éthers des sels.

M. Rosenstiehl fait remarquer que dans tous les cas où un éther réagit en présence de l'eau avec le réactif caractéristique de l'acide qui entre dans sa constitution, il y a hydrolyse préalable de l'éther. On ne peut prouver directement qu'il en est ainsi pour les sels. Seulement les facteurs qui transforment les sels à double décomposition lente en sels à réaction rapide sont les mêmes que ceux qui provoquent l'hydrolyse des sels.

Ces facteurs sont : l'eau, l'eau acidulée, la chaleur, le temps.

On est donc tenté, d'après cela, de considérer les sels dont les solutions réagissent rapidement comme étant hydrolysés.

Il se propose de montrer dans une prochaine note que les fuchsines en solution acide se comportent comme si elles étaient hydrolysées en partie.

M. GUERBET, en son nom et en celui de M. BÉHAL, communique les résultats qu'ils ont obtenus dans l'oxydation des acides campholéniques par le brome. On obtient, en employant les quantités théoriques d'halogène, l'acide diméthylphénylacétique $(\text{CH}_3)_1(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2.\text{CO}^2\text{H})_4$. Ce résultat, en contradiction avec celui fourni par l'oxydation au moyen de l'acide nitrique, montre qu'il se produit dans un des deux cas une transposition moléculaire et que la constitution du camphre ne sera établie définitivement que par synthèse.

M. L. LAPICQUE, dans un cas de diabète pigmentaire qu'il a étudié avec M. AUSCHER, a trouvé en grande abondance dans le foie, dans la rate et dans les ganglions lymphatiques, un pigment en grains, couleur ocre, et qui est constitué purement par de l'hydrate ferrique, de formule $\text{Fe}^3\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$. Ce corps s'isole sans modification appréciable quand on dissout le tissu dans de la soude étendue et chaude. Il ne réagit que très lentement avec le sulfhydrate d'ammoniaque, reste non dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et froid, mais s'y dissout instantanément à la température de l'ébullition.

Ce corps n'est pas exceptionnel dans l'organisme animal ; il s'y produit régulièrement sous l'influence d'une cause pathologique fréquente : les hémorragies internes. On le reproduit facilement chez le chien par l'injection du sang dans le péritoine. Chez l'homme, on le retrouve assez fréquemment dans les cas de mort par tuberculose, par exemple, maladie qui prédispose aux hémorragies internes.

M. Lapicque propose de donner à cet hydrate ferrique, qui se distingue nettement par son aspect microscopique et par quelques-unes de ses propriétés chimiques, le nom de *rubigine* (de *rubigo*, rouille).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 127. — Sur les éthers d'alcools allylés secondaires ; par M. H. FOURNIER.

Comme complément aux notes que j'ai publiées sur les alcools allylés secondaires, je ferai connaître ici plusieurs éthers de ces alcools.

Éthers de l'éthylallylcarbinol.

Éther acétique. — Déjà décrit dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 44).

Éther propionique. — On verse goutte à goutte 35 grammes de chlorure de propionyle (calculé 23 gr.) sur 25 grammes d'éthylallylcarbinol placés dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. La réaction se fait à la température ordinaire et le gaz acide chlorhydrique se dégage abondamment à l'extrémité du réfrigérant. A la fin, on chauffe une demi-heure au bain-marie à 100°. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, au carbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium et rectifié deux fois.

C'est un liquide incolore, à odeur assez agréable, bouillant à 168-170°, sous la pression atmosphérique. Sa densité à 18° est de 0,884. Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}CHO(COC^2H^5)_2C^2H^5$.
C.....	69.20	69.23
H.....	10.52	10.25

Éther isovalériannique. — On le prépare en chauffant au bain d'huile à 130°, et au réfrigérant ascendant, un mélange d'éthylallylcarbinol et d'anhydride isovalériannique. Le produit de la réaction est soumis au traitement ordinaire, puis rectifié trois fois.

C'est un liquide incolore, bouillant à 196-198° sous la pression normale. Sa densité à 18° est de 0,873. Son analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}CHO(COC^4H^9)_2C^2H^5$.
C.....	71.40	71.73
H.....	11.05	10.86

Éther benzoïque. — Dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange de 16 grammes d'éthylallylcarbinol et de 18 grammes de chlorure de benzoyle (calculé 22^{gr.}5). On chauffe au bain d'huile; quand la température atteint 140°, la réaction se déclare et le gaz acide chlorhydrique se dégage à l'extrémité du réfrigérant. On maintient la température à 150° durant une heure. Le produit de la réaction est versé dans l'eau; l'huile qui surnage est lavée avec une solution très étendue de potasse, dissoute dans l'éther, lavée à l'eau et séchée sur du chlorure de calcium. On distille d'abord sous la pression atmosphérique et au bain d'huile, jusqu'à ce que la température de ce dernier soit de 160°, puis sous pression réduite et à feu nu.

L'éther benzoïque est un liquide incolore, bouillant à 190-192°, sous la pression de 110 millimètres, et distillant sans décomposition à 259-261° sous la pression ordinaire. Sa densité à 20° est de 0,990. A l'analyse, il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5CHO(COC^6H^5)C^2H^5$.
C.....	76.39	76.47
H.....	8.15	7.84

Éther chlorhydrique. — On le prépare par l'action du perchlore de phosphore sur l'alcool refroidi au-dessous de 0°. C'est un liquide incolore, bouillant avec décomposition entre 120 et 123°. On a eu à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie pour C^2H^5Cl .
Cl.....	29.30	29.95

Éthers de l'isopropylallylcarbinol.

Éther acétique. — Déjà décrit dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 41).

Éther propionique. — On le prépare au moyen de l'isopropylallylcarbinol et du chlorure de propionyle.

C'est un liquide incolore, bouillant à 178-180° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,882. On a eu à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^7CHO(COC^3H^7)C^2H^5$.
C.....	70.00	70.58
H.....	10.73	10.58

Éther isovalérianique. — On le prépare par la réaction du chlorure isovalérianique sur l'alcool.

C'est un liquide incolore, bouillant à 205-207° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,870. Analysé, il a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^7CHO(COC^4H^7)C^2H^5$.
C.....	72.64	72.72
H.....	11.29	11.11

Éther chlorhydrique. — On l'obtient par l'action du perchlore de phosphore sur l'alcool refroidi au-dessous de 0°.

C'est un liquide incolore, bouillant avec décomposition entre 125 et 130°. Analysé, il a donné :

	Trouvé.	Théorie pour C^2H^5Cl .
Cl.....	26.85	26.79

Éther sulfurique. — Dans 50 grammes d'acide sulfurique ($d=1,84$), refroidi à -15° , on verse par petites portions, dans l'espace de quelques minutes, 10 grammes d'isopropylallylcarbinol également refroidi à -15° .

Le produit visqueux, rouge, est jeté peu à peu et en agitant constamment dans 700 grammes d'eau glacée. Le liquide, devenu incolore, est immédiatement saturé à froid par le carbonate de baryum, puis filtré à chaud. Le précipité de sulfate de baryum est essoré à la trompe, et l'eau qui en provient réunie au liquide de filtration. Celui-ci est concentré au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 30 grammes environ et séparé de quelques décigrammes de carbonate de baryum qui avaient été entraînés et qui se sont déposés.

On achève l'évaporation dans le vide, en présence d'acide sulfurique.

Au début, le sel cristallise sous la forme de lamelles rhombiques groupées en houppes, mais ce caractère s'efface au fur et à mesure que la déshydratation s'opère. On ne parvient pas à effectuer celle-ci complètement, et au bout de deux mois de dessiccation, le sel analysé a donné les nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$(\frac{C^3H^7}{C^3H^5} > CHSO^*)^2 Ba + 5H^2O.$
Ba.....	22.42	22.32	22.34

C'est un corps blanc, extrêmement déliquescent; même pendant les pesées effectuées rapidement, il augmente de poids en absorbant l'humidité atmosphérique. Il se décompose par une faible élévation de température et ne peut être, par suite, séché à l'étuve.

Éthers de l'isobutylallylcarbinol.

Éther acétique. — Déjà décrit dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 44).

Éther propionique. — On le prépare par la réaction du chlorure de propionyle sur l'alcool. C'est un liquide incolore, bouillant à $195-197^{\circ}$ sous la pression normale. Sa densité à 18° est de 0,874. L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour
		$C^3H^7CHO, COC^3H^5C^3H^7.$
C.....	71.72	71.73
H.....	11.17	10.86

Éther isovalérianique. — On l'obtient en chauffant au bain

d'huile à 125° un mélange d'alcool et d'anhydride isovalérianique. C'est un liquide incolore, bouillant à 220-222° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,867. Analysé, il a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^9ClO(COC^4H^9)C^4H^9$.
C.....	73.62	73.58
H.....	11.70	11.32

Éther benzoïque. — On le prépare comme l'éther benzoïque de l'éthylallylcarbinol. C'est un liquide incolore, bouillant à 208-211° sous la pression de 110 millimètres et à 274-277° sous la pression normale. Sa densité à 20° est de 0,966. Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^9CHO(COC^6H^5)C^4H^9$.
C.....	77.10	77.58
H.....	9.00	8.62

Éther chlorhydrique. — Déjà décrit dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 15, p. 399).

Éther sulfurique. — On le prépare comme son homologue inférieur.

Son sel de baryum forme également des cristaux rhombiques réunis en houppes qui, après deux mois de dessiccation dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $(C^4H^9 > CHSO^+)^2 Ba + 2H^2O$.
	I.	II.	
Ba.....	23.58	23.26	23.33

C'est un corps blanc qui absorbe rapidement l'humidité de l'air et qui se décompose peu à peu par une faible élévation de température.

En résumé, l'éthylallylcarbinol, l'isopropylallylcarbinol et l'isobutylallylcarbinol, soumis à l'action du perchlorure de phosphore au-dessous de 0°, donnent les éthers chlorhydriques correspondants. Ceux-ci distillent avec décomposition, 10° environ au-dessous des alcools dont ils dérivent.

On forme leurs éthers composés par l'action des anhydrides d'acides ou des chlorures d'acides. Ces derniers doivent être employés de préférence ; le fractionnement se fait, en effet, beaucoup mieux, étant donné que l'écart des points d'ébullition des éthers et des chlorures d'acides est bien plus grand que celui des points d'ébullition des éthers et des anhydrides.

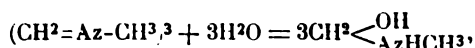
Ces alcools, traités par l'acide sulfurique, au-dessous de 0°, donnent des éthers sulfuriques acides dont les sels de baryum sont peu stables, caractère qui avait été déjà signalé pour ceux de deux alcools secondaires saturés : le méthylhexylcarbinol et l'éthylpropylcarbinol.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 128. — Action de l'hydrogène sulfuré sur la triméthyltriméthylènetriamine; par M. Marcel DELÉPINE.

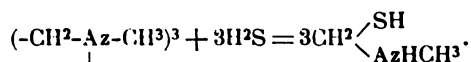
M. Henry (1) a montré que par l'action de l'aldéhyde formique en excès sur la méthylamine, on formait le corps $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}^3$ séparable par le carbonate de potasse, corps qui se forme aussi par l'action de l'eau sur la base $\text{CH}^2 = \text{Az} \cdot \text{CH}^3$ que MM. Brochet et Cambier (2) ont démontré avoir, en réalité, un poids moléculaire triple ($\text{CH}^2 = \text{Az} \cdot \text{CH}^3$)₃.

Ceci étant, l'amino-alcool $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}^3$ ainsi dénommé par M. Henry, devait prendre naissance par l'action de l'eau sur la base d'après le mode suivant :



avec détriplement de la molécule.

Je me suis demandé si l'hydrogène sulfuré ne pourrait pas produire une réaction analogue, ce qui conduirait à la connaissance du méthylaminométhanethiol :



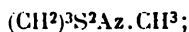
Dans cette idée, j'ai fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec dans la triméthyltriméthylènetriamine.

On voit bientôt, par le passage du gaz sulfhydrique, se former deux couches; dont l'inférieure augmente rapidement de volume et ne tarde pas à se solidifier en une masse cristallisée, d'odeur prononcée, désagréable, alliée. La supérieure présente une odeur à la fois ammoniacale et sulfhydrique; elle est très volatile et vient cristalliser parfois sur les parois du flacon. Tandis que l'inférieure est insoluble dans l'eau, la couche supérieure y est extrêmement

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 153; 1895.

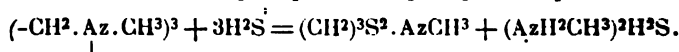
(2) *Ibid.*, t. 13, p. 392; 1895.

soluble ; un examen succinct montre que cette dernière est un sulphydrate de méthylamine ; la masse solide est très soluble dans l'éther, qui l'abandonne par évaporation, en beaux cristaux, odorants, fusibles à 65°. C'est précisément la température de fusion indiquée par Wohl (1) pour la méthylthioformaldine

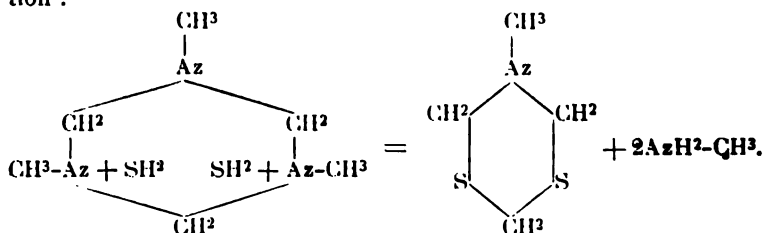


de plus, la solution étherée, additionnée d'iodure de méthyle, a fourni un iodométhylate fusible à 163° ; c'est encore le chiffre indiqué par le même auteur.

Les rendements sont presque théoriques pour l'équation

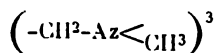


On voit que deux atomes de soufre ont pris la place de deux groupes Az-CH³ dans la formule de la triméthyltriméthylènetriamine, ce qui conduit aux schémas suivants pour exprimer la réaction :

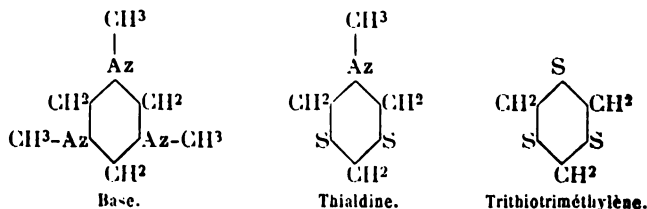


La méthylamine n'est pas mise en liberté ; elle reste combinée à l'acide sulhydrique.

La formule ainsi obtenue est celle que Wohl admet pour la méthylthioformaldine. Elle complète et vient une fois de plus justifier celle que MM. Brochet et Cambier ont assignée à la base



ou *vice versa*. De plus, la méthylthioformaldine forme un chaînon de passage entre cette base et le trithiotriméthylène :

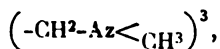


(1) Bull. Soc. chim., t. 47, p. 568; 1887. D. ch. G., t. 19, p. 2344.

Bref, on doit conclure de ce fait que l'acide sulfhydrique ne disloque pas la molécule de la triméthyltriméthylènetriamine. Je ne crois pas que l'eau produise le détriplement exigé par la transformation de la base en trois molécules de méthylaminométhanol; car, en déterminant le poids moléculaire de la base dans l'eau, on a trouvé :

Substance.....	1,357 ^{gr}
Eau.....	74,779
Points de congélation { avant.....	+0°,04
{ après.....	—0°,24 à —0°,23

d'où $M = 119$ à 123 , c'est-à-dire sensiblement



qui égale 129.

L'eau ne produit donc pas d'aminoalcool; la complication moléculaire primitive subsiste, et il est probable qu'il se produit simplement un de ces hydrates d'amines semblables à ceux mêmes que M. Henry a signalés (1), sans rupture de la molécule.

N° 129. — Action du sulfure de carbone sur la triméthyltriméthylènetriamine ; par M. Marcel DELÉPINE.

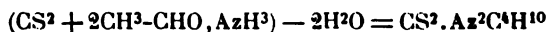
I. DIMÉTHYLFORMOCARBOETHIALDINE $C^5H^{10}Az^2S^2$. — Le sulfure de carbone se mêle en toutes proportions à la triméthyltriméthylènetriamine, mais, au bout de quelques secondes, le mélange s'échauffe au point de bouillir, avec volatilisation du sulfure de carbone. Après une lente évaporation au bain-marie, pour chasser l'excès du dissolvant, on obtient un liquide visqueux, à peine coloré en jaune, qui, par le refroidissement, se solidifie complètement. Purifié par cristallisation dans l'alcool fort, qui le dissout très bien à chaud, le produit se présente en fines aiguilles blanches, déliées, réunies en houppes, fusibles à 96° en un liquide incolore restant surfondu jusqu'à 70° pour refondre ensuite à la température primitive. Un dosage d'azote a donné :

Substance.....	0,2970 ^{gr}
Azote.....	0,05177
Azote 0 0.....	17,42

Le calcul pour $CS^2(C^3H^3Az)^3$ exige 17,28 0/0 d'azote.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 11, p. 986; 1891.

Le nouveau corps est donc un isomère de la carbothialdine ordinaire $\text{CS}^2.\text{Az}^2\text{C}^4\text{H}^{10}$, que l'on prépare par l'action du sulfure de carbone sur l'aldéhyde ammoniacque. Je me suis demandé s'il n'en était pas l'homologue méthylénique diméthylé. Les équations génératrices de la carbothialdine ordinaire et celle du composé ci-dessus sont :

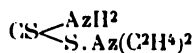


et



La génération se fait à partir d'éléments inversement homologues, avec cette seule différence que, dans le premier cas, l'élimination d'eau se fait au moment de l'action du sulfure de carbone, tandis que, dans le second, l'élimination d'eau a précédé l'action de ce même corps.

Pour exprimer cette analogie quant aux formations, il suffit de formuler la carbothialdine $\text{CS}^2(\text{C}^2\text{H}^4 = \text{AzH})^2$. Dans cette nouvelle formule, on voit que l'imine aldéhydique peut être substituée; en conséquence, la formule de Mulder



serait à rejeter; elle ne permet pas de formuler des carbothialdines substituées.

Le composé $\text{CS}^2(\text{CH}^2 = \text{Az-CH}^3)^2$ possède les propriétés des carbothialdines. L'acide chlorhydrique en sépare à chaud du sulfure de carbone avec mise en liberté d'aldéhyde formique reconnaissable à son odeur; la solution chlorhydrique, évaporée à sec, a fourni un chlorhydrate déliquescent. En opérant en présence d'alcool, on sent immédiatement l'odeur de l'éther méthylénique $\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$, et la solution chlorhydrique évaporée a donné un chlorhydrate également déliquescent qui, transformé en picrate, a donné des cristaux fusibles à 203-205°, c'est-à-dire à peu près à la température de fusion du picrate de méthylamine (207°).

Le permanganate de potasse, en solution aqueuse, donne avec le même produit une odeur momentanée de carbylamine et, par digestion prolongée, fournit la quantité presque théorique d'acide sulfurique : 0^{gr},2108 de substance ont donné 0,5872 de sulfate de baryum, correspondant à 38,25 0/0 de soufre, au lieu de 39,50 calculé pour $\text{CS}^2.\text{Az}^2\text{C}^4\text{H}^{10}$.

Ce sont là des réactions très conformes à celles que les auteurs ont assignées aux carbothialdines; on sait que les acides les dé-

composent en leurs générateurs et que les oxydants donnent de l'acide sulfurique, un acide correspondant à l'aldéhyde, de l'acide cyanhydrique, etc. Toutes ces circonstances se retrouvent dans le nouveau composé et permettent de l'assimiler à une carbothialdine. Je propose de l'appeler *diméthylformocarbothialdine*.

Action de l'iodure de méthyle en présence de l'alcool sur la diméthylformocarbothialdine. — Si l'on dissout ce dernier corps dans l'alcool absolu et qu'on y ajoute de l'iodure de méthyle, puis qu'on chauffe doucement, on ne tarde pas à percevoir une franche odeur de l'éther $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. On continue à chauffer encore quatre ou cinq minutes et on laisse refroidir : le liquide dépose des cristaux blancs, qu'une cristallisation dans l'alcool absolu donne purs. L'analyse montre immédiatement que le produit nouveau, pour 2 atomes de soufre, ne contient plus que 1 atome d'azote. Les chiffres suivants montrent que le composé répond à la formule $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{AzS}^2\text{I}$.

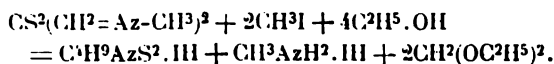
I-II. Substance.....	0,2885	0,35.2
Iodure d'argent.....	0,2593	0,3186
III. Substance.....	0,3986	"
Azote.....	0,0161	"
IV. Substance.....	0,2926	"
Sulfate de baryte (Procédé Prunier).	0,5187	"

d'où, en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{AzS}^2\text{I}$.
	I.	II.	III.	IV.	
Iode.....	48.92	48.34	"	"	48.29
Azote.....	"	"	5.38	"	5.32
Soufre.....	"	"	"	24.37	24.33

Ce corps $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{AzS}^2\text{I}$ est un iodhydrate de la base $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$, que les alcalis fixes, l'ammoniaque mettent en liberté sous forme d'une huile à odeur de choux.

Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus dans l'alcool chaud et présente une odeur atténuée de la base. Il fond à 142° . Il a dû prendre naissance d'après la réaction



On retrouve, en effet, la méthylamine dans les eaux-mères, sous forme d'un iodhydrate déliquescent qu'on obtient assez impur en les concentrant, car il se dépose en même temps l'iodhydrate $C^4H^9AzS^2.IH$ et quelques produits sulfurés à odeur infecte. Le picrate de l'amine volatile régénérée de cet iodhydrate fondait à 205° , au lieu de 207° . Quant à l'éther méthylénique, sa présence sert à diriger la réaction.

Le point de fusion élevé du picrate obtenu montre que l'iodure de méthyle n'a pas réagi sur les deux azotes puisqu'ils sont primitivement tous deux monométhylés. La présence de diméthylamine aurait abaissé le point de fusion; nous avons vu que le picrate de diméthylamine fondait à $155-156^\circ$. L'équation ci-dessus paraît donc justifiée. J'y reviendrai, d'ailleurs, plus loin, en la développant pour essayer d'en tirer quelques conclusions sur la constitution possible des carbothialdines.

II. MÉTHYLIMODITHIOCARBONATE DIMÉTHYLIQUE $CH^3Az = C \begin{smallmatrix} \text{SCH}^3 \\ \text{SCH}^3 \end{smallmatrix}$.

— L'iodhydrate m'a servi à préparer une certaine quantité de base : 10 grammes environ. C'est un corps liquide, plus lourd que l'eau, légèrement soluble à chaud dans ce véhicule, car la solution se trouble par le refroidissement, très soluble dans les solvants organiques; son odeur est celle des choux cuits, avec un arrière-goût camphré. Elle bout avec une remarquable fixité à 192° (n. corr.) et paraît résister énergiquement à l'action de la chaleur.

L'analyse et la densité de vapeur s'accordent avec la formule assignée.

I. Substance.....	0,3280
CO ²	0,4320
H ² O.....	0,2166
II. Substance.....	0,3951
Azote.....	0,0413
III. Substance.....	0,1896
Sulfate de baryte (Procédé Prunier).....	0,6670

d'où en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour $C^4H^9AzS^2$.
	I.	II.	III.	
Carbone.....	35.92	"	"	35.55
Hydrogène.....	7.33	"	"	7.40
Azote.....	"	10.45	"	10.37
Soufre.....	"	"	48.39	47.40

La densité de vapeur prise par la méthode de Meyer, dans le benzoate d'amyle, a donné :

Substance	0 ^{sr} , 1577
Air déplacé	28 ^{cc} , 2

$$t = 16^{\circ}, \quad H = 740^{\text{mm}}, 5, \quad f = 13^{\text{mm}}, 5$$

d'où

$$D = 4,78 \quad \text{et} \quad M = 138.$$

La formule $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$ a un poids moléculaire de 135.

Chloroplatinate ($\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2 \cdot \text{HCl}$) $_2\text{PtCl}_4$. — Le corps $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$, saturé par HCl, donne un sel soluble dans l'eau, déliquescent ; par addition de chlorure platinique, il se fait un précipité cristallisé qui répond à la formule ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
Substance.....	0.2078	"
Platine	0.0588	"
Platine 0/0.....	28.29	28.67

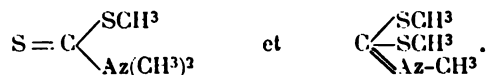
Chloromercurate. — Le chlorure mercurique donne également un précipité cristallisé, blanc, fusible à 153-154° en un liquide incolore, qui bout à une température un peu plus élevée en donnant, dans le haut du tube, un sublimé cristallisé de fines aiguilles. On peut le chauffer en solution sans former de sulfure de mercure, indice que le soufre est très stable dans ce nouveau corps.

On peut, en effet, faire bouillir son chlorhydrate ou son iodhydrate pendant plusieurs heures avec une solution concentrée de permanganate de potasse sans trouver trace d'acide sulfurique dans la liqueur.

Constitution. — Si l'on examine la formule $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$, on voit qu'elle n'est pas saturée, le nombre d'éléments univalents qu'on peut fixer sur $\text{C}^4 + \text{Az}$ étant, d'après la loi de l'enchaînement des atomes,

$$4 \times 2 + 1 + 2 = 11;$$

le soufre bivalent n'augmente pas le nombre d'éléments univalents fixés. Les deux formules suivantes peuvent exprimer l'existence d'une double liaison :



La première représente un diméthylthiosulfocarbamate de méthyle ; les corps de cette classe, du type $\text{S} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{AzR}'\text{R}'' \end{smallmatrix}$, sont peu

nombreux ; on peut citer le phényléthylthiosulfocarbamate d'éthyle préparé par Bernthsen et Fries (1) en faisant agir le sulfure de carbone à haute température sur l'imidophényléthylphénylthiocar-

bamate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{Az} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SC}^2\text{H}_5 \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$; un soufre de CS^2

remplace l'imidophényl et donne $\text{S} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SC}^2\text{H}_5 \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, tandis que

$\text{CS} + \text{C}^6\text{H}_5\text{Az}$ donne un phénylsénevol.

La seconde n'a pas de représentant à proprement parler, mais

on connaît des éthers imidothiocarboniques $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{AzR}' \\ \text{AzR}'' \end{smallmatrix}$ obtenus par

des voies longues et détournées (Liebermann) (2). Le nouveau corps serait un de ces composés où S remplacerait O.

Dans tous les cas, avec l'une et l'autre formule, le corps que j'ai préparé constitue le terme le plus simple trisubstitué, toutes les réactions étant faites avec des éléments monocarbonés.

J'ai tenté quelques expériences pour élucider la question de la constitution de ce corps. Je crois utile de les rapporter.

Action de l'ammoniaque. — Cette action fut tentée dans l'espoir de faire l'urée sulfurée, $\text{S} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$, par substitution de AzH^2 à

$-\text{S} \cdot \text{CH}_3$; mais elle ne se produit qu'à température élevée (160-170°, et ammoniaque alcoolique pendant quatre heures) et l'on sait que les urées sulfurées retournent facilement au type sulfocyanate

d'ammonium $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} - \text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{H}^2 \\ \text{Az} \end{smallmatrix}$. J'ai, en effet, obtenu après quatre

heures de chauffe en tubes scellés des cristaux très volatils, dans le haut du tube ; je les ai caractérisés comme étant du carbonate d'ammoniaque ; la liqueur contenait beaucoup de sulfocyanure et exhalait une odeur infecte de mercaptan (j'ai pu, avec la liqueur distillée, dissoudre un peu d'oxyde de mercure : c'est un caractère des mercaptans).

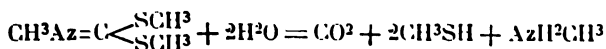
Action de l'acide chlorhydrique. — Pour confirmer la formule $\text{S} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SCH}_3 \\ \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$, il faudrait pouvoir y démontrer la présence de la diméthylamine. C'est dans ce but que j'ai fait réagir l'acide chlorhydrique ordinaire, en excès, sur l'iodhydrate de la base, en

(1) *D. ch. G.*, p. 568 ; 1882.

(2) *Liebig's Annalen Chemie*, t. 207, p. 137.

tube scellé, à 150-160° pendant cinq heures. J'ai observé à l'ouverture du tube une forte poussée due à des gaz d'odeur nauséabonde; en faisant passer ces gaz dans de l'eau de baryte, j'ai obtenu un fort précipité de carbonate et la solution filtrée a précipité en noir les sels de plomb, ce qui indique la présence de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique; de plus, le liquide du tube, homogène avant la réaction, était surmonté d'une légère couche d'un liquide à odeur de mercaptan que j'ai enlevée avec de l'éther; l'éther agité avec une pastille de potasse, pour enlever l'acide chlorhydrique, a été additionné d'alcool et d'oxyde jaune de mercure; après une légère digestion, ce liquide filtré a donné des cristaux ne fondant pas encore à 100°, sans doute $(\text{CH}^3\text{S})^2\text{Hg}$. Enfin, la solution chlorhydrique évaporée à sec a donné un sel de méthylamine qui, transformé en picrate, fondit, contre mon attente, vers 200°; le sel de méthylamine précipitait, en outre, très abondamment en jaune le réactif de Nessler. Ces deux caractères appartiennent à la monométhylamine.

Cette réaction semble donc faire pencher vers la formule imidée qui, par action de HCl ou H^2O , doit donner

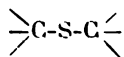


et



On retrouve les acides carbonique et sulfhydrique, le mercaptan et la monométhylamine.

La formule imidée, où le soufre existe sous forme éthérifiée $-\text{S}-\text{CH}^3$, permet, en outre, de se rendre compte de la résistance du produit à l'oxydation par l'acide azotique ou le permanganate, ainsi que de la non formation de sulfures par les sels métalliques (mercure, argent). Peut-être l'oxydation donne-t-elle des sulfones? Au contraire, la diméthylformocarbthialdine et la carbthialdine ordinaire sont très attaquables par ces divers réactifs, fait dû vraisemblablement à ce que le soufre y existe sous la forme $\text{S}=\text{C}$ ou $=\text{C}-\text{S}-\text{Az}=\text{C}$ et non sous la forme



de soufre lié à deux carbonés.

La formule $\text{S}=\text{C}\begin{matrix} \text{SCH}^3 \\ \text{Az}(\text{CH}^3)_2 \end{matrix}$ semble donc peu probable. Peut-être

y a-t-il tautomérie ? Déjà, pour la sulfo-urée, on admet deux formules pour en expliquer les réactions



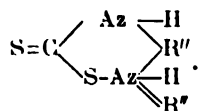
Le corps dont il s'agit se rapproche assez de cette dernière pour qu'il n'y ait rien d'extraordinaire à ce qu'il puisse revêtir deux formes.

III. CONSTITUTION DES CARBOTHIALDINES. — Nous avons vu que l'existence d'un composé bisubstitué, analogue aux carbothialdines, nous avait fait rejeter la formule de Mulder

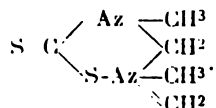


où R'' est un radical aldéhydique bivalent.

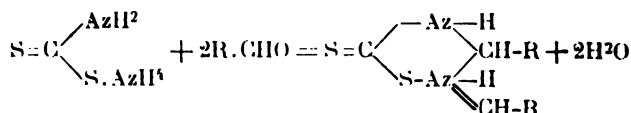
La suivante, qui s'en rapproche assez, permet l'expression des carbothialdines, ainsi que celle de dérivés bisubstitués :



L'hydrogène peut être remplacé par des radicaux alcooliques. Dans le cas de la diméthylformocarbothialdine, on a



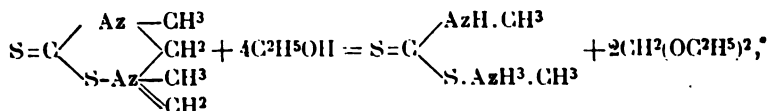
Cette formule permet, en outre, d'exprimer une des synthèses des carbothialdines qui ont probablement conduit Mulder à sa formule, synthèse qui consiste à faire réagir une aldéhyde sur le thio-sulfocarbamate d'ammonium :



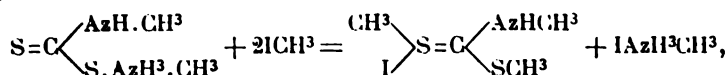
Quant à la synthèse habituelle : action du sulfure de carbone sur les aldéhydes ammoniacaux, il est tout aussi facile de l'exprimer.

La présence de groupes aldéhydiques liés à l'azote permet d'expliquer l'instabilité des carbothialdines vis-à-vis des acides.

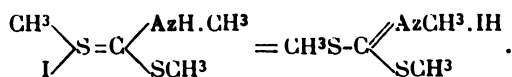
L'action de l'iodure de méthyle en présence de l'alcool sur la diméthylformocarbthialdine s'explique en admettant que l'influence de ces deux corps provoque, d'abord, l'élimination des groupes méthyléniques pour donner :



puis,

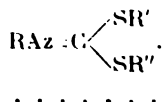


et, par déplacement de la double liaison et des capacités de saturations entre S et Az :



Le corps $\text{CH}^3\text{Az}=\text{C}(\text{SCH}^3)^2 \cdot \text{IH}$ est précisément l'iodhydrate que l'on a trouvé. Ses réactions le font envisager comme un iodhydrate et non comme un iodure quaternaire (précipitation de la base par les alcalis, même dilués).

Tels sont les faits que j'ai cru devoir signaler pour apporter un appui aux idées théoriques ci-dessus. Il faudrait en vérifier la généralité et en compléter l'étude. Ce sera peut-être l'objet d'un travail ultérieur ; mais, quoi qu'il en soit, il existe des carbthialdines substituées qui exigent, pour être représentées, une légère modification de la formule de Mulder qui n'en prévoit pas l'existence. Enfin, la réaction de la diméthylformocarbthialdine avec l'iodure de méthyle a conduit à l'étude d'une base ayant pour formule $\text{C}^4\text{H}^9\text{AzS}^2$ et probablement la constitution d'un éther inido-dithiocarbonique et représentant le terme trisubstitué le plus simple de cette nouvelle série :



N° 130. — Sur la diéthylformocarbthialdine ;
par **M. Marcel DELÉPINE.**

Si l'on applique au corps $\text{CH}^2=\text{Az}-\text{C}^2\text{H}^5$, ou mieux son tricondensé $(\text{CH}^2=\text{Az}-\text{C}^2\text{H}^5)^3$, la réaction signalée dans l'article précédent

pour la triméthyltriméthylènetriamine, c'est-à-dire si on le fait réagir sur le sulfure de carbone, on obtient un corps analogue que l'on purifie facilement en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu. Il se dépose sous forme de cristaux blancs fusibles à 75°, solidifiables ensuite à 55° pour refondre à la température primitive.

Il a donné à l'analyse :

I. Substance.....	0,1889 ^{gr}
Azote.....	0,02786
II. Substance.....	0,1866
Sulfate de baryte.....	0,4608

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	CS ² (C ² H ³ Az = CH ³) ² .
Azote.....	14.75	"	14.73
Soufre.....	"	33.36	33.68

Ce corps est donc un homologue de la diméthylformocarbthialdine : il représente la diéthylformocarbthialdine.

Il réagit beaucoup moins bien que le précédent avec l'iodure de méthyle ; j'ai cependant obtenu un peu d'un corps bouillant au-dessus de 200°, sans doute $C^2H^3Az = C \begin{smallmatrix} SCH^3 \\ < SCH^3 \end{smallmatrix}$.

N° 131. — Sur quelques réactions du m.-diméthylaminophénol, par M. Léon LEFÈVRE.

Au mois de mai 1895, M. R. de Rothenburg a publié, dans le *Journal für praktische Chemie* (t. 51, p. 578), une note sur les phthaléines de la résorcine et du m.-diméthylaminophénol. Ce travail renferme non seulement des affirmations contraires aux faits connus, mais aussi en contradiction avec quelques expériences que j'avais faites depuis longtemps sur le même sujet et non publiées.

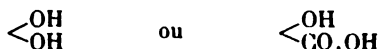
Diverses occupations m'ont empêché de rectifier les assertions inexactes du chimiste allemand dès qu'elles ont paru, je pensais, d'ailleurs, qu'elles seraient relevées par d'autres. Comme elles ne l'ont pas été, à ma connaissance, je le ferai dans cette note ; en même temps, j'exposerai quelques expériences personnelles, que j'ai répétées à nouveau afin de bien confirmer leur exactitude.

Nous rappellerons que M. de Rothenburg, dans son mémoire, affirme :

1° Que la résorcine chauffée seule au bain-marie donne un produit fluorescent ;

2° Qu'au contraire le *m.*-diméthylaminophénol ne se condense pas avec lui-même pour donner des corps colorés et qu'il offre ainsi un moyen (?) de déterminer la position des groupes carboxyles dans les acides bibasiques, par suite de la réaction colorée qu'il donne seulement avec les *o.*-diacides;

3° Que les acides bibasiques ne sont pas nécessaires pour obtenir des phtaléines; d'autres corps renfermant les groupes :



peuvent aussi en donner.

Je vais montrer que ces trois affirmations sont inexactes :

1° La résorcine *pure* chauffée seule au bain-marie ne donne pas de corps fluorescents, il faut un agent de condensation (ZnCl_2 ou SO^4H^2) et une température *supérieure à 100°* (1). Dans ces conditions, il se forme des produits fluorescents qui ont été étudiés par divers savants, en particulier, Barth et Weidell et, en dernier lieu, par M. Grimaux (ce *Bulletin*, t. 13, 1895, p. 899);

2° Tous ceux qui ont manié le *m.*-diméthylaminophénol savent avec quelle facilité il se colore seul en donnant, avec les acides dilués, des solutions d'un rouge fluorescent ressemblant assez aux solutions faibles de rhodamine, mais qui s'en distinguent par les teintures extrêmement différentes qu'elles donnent.

Voici mes expériences sur ce sujet.

m.-Diméthylaminophénol. — Ce corps, qui s'obtient industriellement par la fusion, avec un alcali, de la diméthylaniline *m.*-sulfonée, n'est pas décrit dans la littérature chimique, même dans la nouvelle édition de la chimie de M. Beilstein. Cependant, on trouve dans divers brevets ses constantes physiques que nous avons vérifié être exactes.

Nous croyons intéressant de les reproduire dans le *Bulletin*.

	Point de fusion.	Point d'ébullition.	D. R. P.
<i>m.</i> -monométhylaminophénol huileux..	"	"	48151
<i>m.</i> -diméthylaminophénol.....	83-85°	265-268°	44702
<i>m.</i> -monoéthylaminophénol.....	62°	"	48151
<i>m.</i> -diéthylaminophénol.....	"	276-280°	44792

Mes expériences ont été faites avec le *m.*-diméthylaminophénol, cristallisé et d'un blanc légèrement rosé.

(1) Toutefois, en chauffant longtemps au bain-marie un mélange de résorcine et de SO^4H^2 , on obtient une petite quantité de corps fluorescents.

Chauffé seul ($0^{\text{gr}},25$) trois à quatre heures, à $145-150^{\circ}$, il se colore; la cuite reprise par HCl très étendu, se dissout complètement; on filtre la solution qui est d'un rouge très fluorescent ressemblant assez à une solution de rhodamine, quoique plus violacée.

Le volume est amené à 500 centimètres cubes, et on teint $0^{\text{gr}},5$ de soie en écheveau avec 7 centimètres cubes de cette solution (ce qui représente $3/4$ 0/0 du poids de la soie en partant de la quantité du corps mis en réaction). La soie se teint en un gris violacé *très sale* et d'une faible intensité.

m.-Diméthylaminophénol et ZnCl_2 . — On chauffe, trois à quatre heures, à $145-150^{\circ}$, $0^{\text{gr}},25$ de chaque corps et on opère comme ci-dessus. La teinture, faite dans les mêmes conditions, donne un rouge violacé faible, un peu plus propre que le précédent, mais encore loin de l'éclat de la rhodamine.

Par ce qui précède, on voit ce que peut valoir un procédé pour déterminer la position des groupes CO_2H des acides bibasiques basé sur l'absence de coloration (?) du diméthylaminophénol chauffé seul. Il faudrait tout au moins avoir recours à la teinture et opérer par comparaison.

3° Les corps renfermant les groupes $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ < \end{smallmatrix}$ ou $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ < \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ chauffés avec le *m.-diméthylaminophénol* donnent des phtaléines.

L'auteur ne précisant pas à quelle série doivent appartenir ces corps, j'ai pris quelques dérivés de la série aromatique.

m.-Diméthylaminophénol et pyrocatechine. — On chauffe, trois à quatre heures, à $150-160^{\circ}$, quatre tubes renfermant :

- A. $0^{\text{gr}},25$ diméthylaminophénol et $0^{\text{gr}},25$ ZnCl_2 , sert de témoin.
- B. $0^{\text{gr}},25$ diméthylaminophénol et $0^{\text{gr}},25$ ZnCl_2 et $0^{\text{gr}},25$ pyrocatechine.
- C. $0^{\text{gr}},25$ diméthylaminophénol et $0^{\text{gr}},25$ pyrocatechine, sans ZnCl_2 .
- D. $0^{\text{gr}},25$ diméthylaminophénol et $0^{\text{gr}},25$ anhydride phtalique.

Les tubes, épuisés à l'eau chaude acidulée de HCl, donnent des solutions colorées en rouge fluorescent; la dernière étant de beaucoup la plus intense. On filtre et amène à 150 centimètres cubes le volume de chaque solution. On teint avec 12 centimètres cubes de chacune des solutions, ce qui fait 4 0/0 du poids du diméthylaminophénol.

Les tubes A, B, C fournissent, à peu de chose près, les teintures faibles et ternes semblables à celles déjà signalées, le tube D donne la nuance éclatante et riche de la rhodamine.

m.-Diméthylaminophénol et hydroquinone. — L'expérience conduite comme ci-dessus mène aux mêmes résultats.

m.-Diméthylaminophénol et acide salicylique. — Ce mélange, chauffé dans les mêmes conditions que précédemment, avec ou sans ZnCl_2 , dégage CO_2 dès 140° ; et les cuites ont une odeur de phénol. Les teintures indiquent un résultat analogue à celui de la pyrocatechine, c'est-à-dire sont semblables.

Cette décomposition, à basse température, de l'acide salicylique peut se rapprocher de celle observée par M. Cazeneuve (ce *Bulletin*, 1896, t. 15, p. 72) au sein des amines aromatiques.

m.-Diméthylaminophénol et acide β -résorcylrique. — Le mélange se comporte comme le précédent, mais le dégagement de CO_2 a lieu à une plus basse température.

La conclusion de ces expériences est que dans les conditions où les phtaléines prennent naissance, ni la pyrocatechine, ni l'acide salicylique qui ont des groupes $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ < \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ et $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ < \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, ne donnent de couleurs avec le m.-diméthylaminophénol.

Certains corps de la série grasse, comme l'acide citrique, l'acide tartrique, chauffés avec la résorcine et le m.-diméthylaminophénol, donnent bien des corps colorés qui n'ont pas été étudiés, et on ne saurait dire que ce sont des phtaléines ou même des corps comparables à celles-ci (voyez Léon Letèvre, *Traité des matières colorantes*, p. 1196).

m.-Diméthylaminophénol et acide benzoïque. — L'acide benzoïque réagit avec le m.-diméthylaminophénol en donnant une couleur rouge qui n'est pas une phtaléine, mais qui se rapproche, par ses propriétés tinctoriales, des *rosamines* (action du phénylchloroforme sur le m.-diméthylaminophénol). Les acides aminobenzoïques donnent aussi des couleurs rouges.

Enfin, si on chauffe, à $180-190^\circ$, l'acide benzoïque et le m.-diméthylaminophénol, sans ZnCl_2 , la nuance rouge passe au brun rouge. Bien que ces couleurs, que nous avons préparées (fin 1892), n'aient aucun intérêt technique, elles ont fait l'objet d'un brevet allemand (D. R. P. 79168, 30 juin 1893).

En résumé et contrairement aux affirmations de M. de Rothenburg :

1° La résorcine chauffée seule au bain-marie ne donne pas de corps fluorescents, il faut un agent de condensation et une température supérieure à 100° ;

2° Le m.-diméthylaminophénol chauffé à 140° , seul ou mieux avec ZnCl_2 , donne des corps colorants qui n'ont ni l'éclat, ni la puissance tinctoriale de la rhodamine;

3° La fluorescéine dérive bien d'un acide o.-bibasique : ni la

pyrocatéchine (OH)² ni l'acide salicylique (OH,CO²H) ne donnent, dans les conditions où la rhodamine prend naissance, une réaction colorée;

4° Les couleurs formées en chauffant certains acides gras avec le m.-diméthylaminophénol ne sont pas étudiées, on ne peut dire qu'elles sont des phtaléines;

5° Les couleurs préparées avec l'acide benzoïque, ou ses dérivés aminés et le m.-diméthylaminophénol ne sont pas des phtaléines, elles se rapprochent des rosamines.

(École polytechnique, laboratoire de M. Grimaux.)

**N° 132. — Recherches sur la chloruration de l'acide gallique.
Formation d'acide dichlorogallique et de trichloropyrogallol;
par M. Alexandre BIÉTRIX.**

Les produits de substitution chlorée de l'acide gallique n'ont pas encore été préparés. En faisant passer un courant de chlore dans une solution d'acide gallique, on a constaté l'apparition d'une coloration noire, qui disparaît par action prolongée du courant. Mais les produits de cette transformation n'ont pas été indiqués. Nous avons repris la question.

Nous avons remarqué d'abord que, pendant le cours de cette réaction, il se dégage constamment de l'acide carbonique. Le liquide finale jaunâtre, provenant de la réaction, évaporée à siccité dans le vide, abandonne un résidu auquel l'alcool enlève une partie résineuse. La portion peu soluble dans l'alcool est formée de cristaux constitués uniquement par de l'acide oxalique. L'action du chlore sur l'acide gallique en solution aqueuse se traduit donc par une oxydation complète de la molécule. Nous n'avons pu saisir d'ailleurs de composés chlorés intermédiaires.

L'acide dibromogallique subit en solution aqueuse la même oxydation sous l'influence d'un courant de chlore.

Une tentative de chloruration de l'acide gallique en solution dans l'alcool absolu n'a pas donné de résultat satisfaisant. Le liquide saturé de chlore qui résulte de cette réaction, évaporé spontanément ou même dans le vide, laisse un résidu formé de corps incristallisables dans les divers solvants. Les produits secondaires de l'action du chlore sur l'alcool réagissent probablement à leur tour sur les dérivés chlorés qui ont pu se former et ne permettent pas de les isoler à l'état de pureté.

L'action du chlore sur l'acide gallique en présence du chloro-

forme fournit au contraire facilement le dérivé dichloré substitué, que nous avons préparé de la façon suivante :

Une molécule d'acide gallique (170 grammes), en suspension dans cinq fois environ son poids de chloroforme, a été traitée par un courant de chlore en excès. Nous avons fait agir le chlore provenant de l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de 300 grammes de bioxyde de manganèse et de 360 grammes de chlorure de sodium. Les gaz dégagés se rendaient d'abord dans un flacon plein d'eau distillée, puis dans un autre rempli d'eau de chaux. Le mélange prend immédiatement une coloration rose violacée, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique mêlé à un peu d'acide carbonique. La température s'élève à 50° environ. On laisse l'attaque se poursuivre lentement en ayant soin de remuer de temps en temps pour faciliter la chloruration. A la fin de l'opération, le chloroforme a pris une teinte violacée; il reste une partie non dissoute que l'on sépare par filtration et qu'on traite séparément.

A. — La partie insoluble dans le chloroforme est traitée à plusieurs reprises par ce dissolvant à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne lui enlève plus de composé soluble. On l'additionne ensuite de son poids d'éther à 65° pour la séparer de l'acide gallique qui aurait pu rester inattaqué. L'éther est distillé à siccité et le résidu, repris par l'eau bouillante saturée de gaz sulfureux, donne par refroidissement de magnifiques cristaux prismatiques, qui sont parfaitement blancs après une ou deux cristallisations.

Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils se dissolvent dans l'eau, surtout dans l'eau chaude. Ils sont insolubles dans le chloroforme et la benzine. Ils brunissent à 180° et fondent avec décomposition à 190°. Ils s'effleurissent dans le vide en perdant une quantité d'eau que nous avons déterminée et qui correspond à deux molécules d'eau de cristallisation.

Matière soumise à l'action du vide	gr	
	1,843	
Perte de poids	0,2395	
		Calculé pour
	Trouvé.	$C^4Cl^2(OH)^4CO^2H.2H^2O.$
Perte de poids 0,0	12.99	13.09

Les solutions aqueuses de ce corps colorent le perchlorure de fer en bleu. Avec les alcalis on obtient une coloration rose, moins intense que celle fournie par l'acide dibromogallique dans les mêmes conditions. L'eau de chaux et l'eau de baryte donnent une coloration bleue qui passe au rose.

L'analyse de ce corps bien purifié a donné les résultats suivants :

I. Matière.....	0,9165 ^{gr}
Chlorure d'argent.....	0,7472
II. Matière.....	0,5405
Eau.....	0,101
Acide carbonique.....	0,6955

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $C^6Cl^4(OH)^2COOH$.
Cl.....	29.83	"	29.70
C.....	"	35.03	35.14
H.....	"	2.07	1.67

B. — La partie soluble dans le chloroforme, colorée d'abord en rose violacé, devient promptement jaune et se trouble en laissant déposer de petits cristaux. Après distillation du chloroforme, on obtient un résidu de consistance huileuse, qui se dissout dans l'eau bouillante saturée de gaz sulfureux, à laquelle il donne une coloration rouge intense. Par refroidissement, on obtient une cristallisation en aiguilles fines rayonnant autour d'un centre. Ces cristaux, primitivement rouges, sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, un peu soluble dans le chloroforme et la benzine à l'ébullition. Il fond avec décomposition à la température de 178°.

Ce corps cristallise avec trois molécules d'eau, qu'il perd dans le vide, comme le montre l'expérience suivante :

Matière soumise à l'action du vide	0,699	gr
Perte de poids	0,131	
	Trouvé.	Calculé pour
Perte de poids 0 0.....	18.72	$C^6Cl^4(OH)^2.3H^2O$. 19.04

Ce corps, qui se produit concurremment avec l'acide dichlorogallique, n'est jamais obtenu qu'en faible quantité. Il se forme aux dépens de la molécule gallique qui perd de l'acide carbonique en se transformant en trichloropyrogallol.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. Matière.....	0,4003 ^{gr}
Chlorure d'argent.....	0,750

II. Matière.....	gr 0,255
Eau	0,0445
Acide carbonique.....	0,2885

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^6Cl^3(OC^2H^3O)^3$.
	I.	II.	
Cl.....	46.20	"	46 18
C.....	"	30.90	31.37
H.....	"	1.93	1.37

En faisant bouillir pendant un quart d'heure le trichloropyrogallol avec l'anhydride acétique, on obtient le dérivé triacétylé $C^6Cl^3(OC^2H^3O)^3$, qui confirme la formule et la fonction du composé précédent :

Dosage du chlore.

Matière.....	gr 0,4935
Chlorure d'argent.....	0,602
	Calculé pour $C^6Cl^3(OC^2H^3O)^3$.
Chlore 0/0	Trouvé. 29.74 29.90

Ce corps fond à 125° sans décomposition.

(Travail fait au laboratoire de M. Cazeneuve,
à la Faculté de médecine de Lyon.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Influence de la nature chimique des corps sur leur transparence aux rayons de Röntgen ; Maurice MESLANS (*C. R.*, t. 122, p. 309). — Une étude comparative faite sur une cinquantaine de corps offre déjà quelques conclusions assez nettes.

La transparence ou l'opacité des corps aux rayons X n'est pas absolue ; on a démontré l'influence de l'épaisseur.

Les recherches présentes montrent que la nature chimique a une grande influence.

Elles prouvent, dès à présent, l'extrême transparence, non seulement du carbone sous ses divers états, comparée à celle des autres métalloïdes, mais aussi le peu d'opacité des composés organiques, lorsque ceux-ci ne renferment avec le carbone que les éléments

gazeux, hydrogène, oxygène et azote. Toutefois, cette transparence est loin d'être uniforme et présente des degrés très divers qui paraissent liés à la fonction chimique de ces corps.

Les épreuves photographiques ont été obtenues en enfermant une plaque photographique dans un châssis à négatifs en bois et en disposant, sur la planchette qui recouvre la plaque, les corps dont on voulait étudier la transparence, puis à éclairer l'ensemble par un tube de Crookes, placé à 20 centimètres. Après trente minutes de pose, la plaque développée donnait des silhouettes des corps mis en expérience, dont les intensités relatives mesuraient les transparences.

Le diamant, le graphite, l'anthracite, le charbon de sucre donnent une image faible, d'une tonalité semblable à celle du bois ou de la paraffine sous une égale épaisseur, alors que le soufre, le sélénium, le phosphore, l'iode offrent des images très vigoureuses qui dénotent une grande opacité.

Les matières organiques, éthers, acides, corps azotés se laissent aisément traverser par les rayons X et donnent une image à peine visible. Mais l'introduction dans la molécule organique d'un élément minéral, tel que l'iode, le chlore, le fluor, le soufre, le phosphore, etc., donne à celle-ci une très grande opacité. Les sulfates d'alcaloïdes sont dans ce cas. De même, l'iodoforme est très opaque, alors que les alcaloïdes, l'acide picrique, la fuchsine, l'urée sont très transparents. Le fluorure de phthalyle est beaucoup plus opaque que l'acide phthalique, bien que ces deux corps aient un poids moléculaire très voisin.

Les sels métalliques jouissent d'une grande opacité, mais qui varie avec le métal et avec l'acide.

Ces résultats sont corroborés, du reste, par les photographies de mains, ou de petits animaux entiers, exécutés par M. Röntgen et par d'autres savants. Dans ces épreuves, les muscles demeurent transparents. Ce sont, en effet, des corps formés seulement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Les os, au contraire, donnent des images vigoureuses. Leur opacité provient des éléments minéraux qu'ils renferment.

Les différences dans la constitution chimique des diverses matières qui forment les nerfs, le sang, etc., permettront sans doute aussi d'en obtenir des images photographiques, grâce à leur inégale transparence.

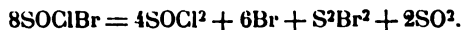
L'auteur se propose d'étudier le rapport qui relie la fonction chimique des corps à leur degré de transparence aux rayons de Röntgen. Mais, dès maintenant, un résultat qui semble acquis est

la transparence toute particulière du carbone et de ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, et l'opacité considérable apportée par l'introduction dans la molécule organique des éléments minéraux autres, et en particulier du chlore, du soufre, du phosphore, et surtout de l'iode.

P. ADAM.

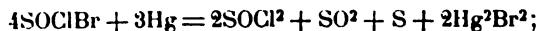
Chlorobromure et bromure de thionyle; A. BESSON (*C. R.*, t. 122, p. 320). — Le gaz bromhydrique sec, sans action à froid sur le chlorure de thionyle SOCl_2 , réagit sur celui-ci à sa température d'ébullition; il se dégage HCl et, si l'on a soin de faire l'expérience en chauffant au bain-marie, il n'y a pas de brome mis en liberté; le liquide prend peu à peu une teinte jaune orangé. Il renferme alors des produits de substitution bromés du chlorure de thionyle, mais leur séparation ne peut se faire par distillation sous pression ordinaire, car dès qu'on dépasse 100° , du brome est mis en liberté; on peut cependant chasser la majeure partie de SOCl_2 excédant, s'il y en a, en maintenant le produit de la réaction au bain-marie à 100° , mais le fractionnement proprement dit doit se faire sous pression réduite. On retire ainsi successivement :

1° Le chlorobromure de thionyle SOClBr ; c'est un liquide jaune clair, de densité à $0^\circ = 2,31$; il ne se solidifie pas à -23° et distille, sous la pression normale, aux environs de 115° , avec une légère décomposition qui se traduit par mise en liberté de brome; cependant cette distillation peut se faire sans grand dommage, si l'on chauffe avec ménagement au bain d'huile, afin d'éviter la surchauffe de certaines parties du liquide; à une température peu supérieure à son point d'ébullition, le chlorobromure SOClBr se décompose graduellement en SO_2 , SOCl_2 , Br et S^2Br_2 , de telle sorte que, si l'on cherche à faire les fractionnements avec tubes à boules sous pression normale ou si l'on chauffe le chlorobromure en vase clos vers 150° , il se dégage SO_2 et le liquide est graduellement transformé en SOCl_2 , Br un résidu de bromure de soufre (distillant vers 190°) d'après l'équation :



Cette décomposition semble même déjà se produire lentement à froid.

Le mercure réagit à froid sur le chlorobromure SOClBr et s'empare du brome; il se forme SOCl_2 , SO_2 se dégage et du soufre est mis en liberté d'après l'équation

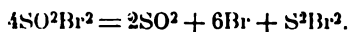


le mercure pourra d'ailleurs réagir ultérieurement sur SOCl_2 et

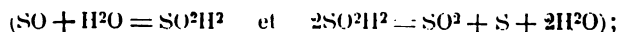
cette réaction, très lente à froid, devient active vers 50° ; il y a dégagement de SO² et le soufre libre se dissout dans l'excès de SOCl², mais soit que l'on parte du chlorure SOCl² ou du chlorobromure SOClBr, on ne trouve, en aucun cas, de produit de réduction incomplète, tel que S²O²Cl² qui résulterait de l'union de deux restes (SOCl)¹. Au contact de l'eau, SOClBr se décompose rapidement en SO², HCl, HBr ;

2° Un liquide distillant vers 68° sous pression réduite à 4 centimètres de mercure ; c'est le bromure de thionyle SOBr². Le liquide renferme, de plus, toujours un peu de chlore (1,55 et 1,65) malgré plusieurs fractionnements sous pression réduite, qui n'ont pu l'en débarrasser ; cela paraît dû à la présence d'une minime quantité de chlorure de soufre, car, si l'on décompose le produit par l'eau, la majeure partie du liquide disparaît presque instantanément au contact de l'eau, mais il reste quelques petites vésicules très ténues qui exigent un temps assez long pour se décomposer ; c'est vraisemblablement une très petite quantité de S²Cl² dont le point d'ébullition, 139°, sous pression normale, doit être assez voisin de celui de SOBr² pour qu'on ne puisse pas les séparer par distillation.

Le bromure de thionyle est un liquide jaune orangé, de densité à 0° = 2,61, qui ne se solidifie pas à -23° ; il se décompose rapidement sous l'action de la chaleur, et chauffé en tubes scellés vers 150°, il y a formation de Br, S²Br² et SO² d'après l'équation



Le mercure enlève à froid le brome de SOBr² et cette réaction semblait intéressante, car on pouvait espérer isoler ainsi le radical thionyle SO, si celui-ci pouvait exister libre, mais toutes les tentatives faites dans cette voie sont restées infructueuses, même en effectuant la décomposition très lentement, au sein d'un bain de glace fondante ; deux tubes contenant SOBr² et Hg y étaient plongés, l'un clos, l'autre effilé en relation permanente avec un tube en U contenant un peu d'eau. Au bout de quarante-huit heures l'eau était saturée de SO², mais, même chauffée, ne donnait aucun dépôt de soufre, comme celui qui résulterait de l'hydratation du thionyle et de la décomposition de l'acide hydrosulfureux qui en résulterait



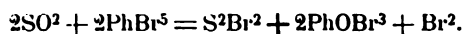
et, ce qui est caractéristique, c'est que le soufre, provenant de la décomposition $2\text{SO} = \text{SO}^2 + \text{S}$, se dépose dans le tube où s'est effectuée la réaction, non pas dans la région supérieure du tube, mais

uniquement au contact du mercure altéré ; ce soufre est soluble dans le sulfure de carbone, c'est du soufre ordinaire.

De ces réactions, on peut conclure que le radical thionyle SO n'est pas stable, qu'à aucun moment il n'a été libre dans l'atmosphère du tube et qu'il se décompose à l'instant même de sa formation en soufre et anhydride sulfureux ;

3° Il reste comme résidu de la distillation du bromure S^2Br^2 , en quantité d'autant moindre qu'on a opéré à plus basse température.

L'acide sulfureux, en réagissant sur le perbromure de phosphore, ne se transforme pas en bromure de thionyle, par une réaction analogue à celle qui sert à préparer le chlorure. La réaction a lieu suivant l'équation



P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Les Actualités chimiques. *Revue des progrès de la Chimie pure et appliquée*, paraissant six fois par an ; publiée sous la direction de M. Charles FRIEDEL. Secrétaire de la rédaction : M. GEORGE JAUBERT. — Paris, Carré, éditeur.

Avec le nombre de faits que découvre chaque jour la Chimie, dans son développement actuel, il est presque impossible au travailleur, occupé dans son laboratoire, de suivre régulièrement les progrès de la science qu'il cultive. S'il veut connaître une seule question dans ses points principaux et dans ses conclusions générales, il lui faut lire, condenser, résumer des centaines de mémoires ; c'est ainsi que, sur la seule question des dérivés du triphénylméthane, 367 notes ou mémoires ont été publiés jusqu'à ce jour. Il n'est personne qui puisse suffire à une telle besogne, et cependant, en dehors de ses recherches particulières, le chimiste occupé de découvertes ne doit pas ignorer les travaux faits dans une autre direction.

Wurtz avait été, il y a vingt ans, frappé de ces difficultés ; pour y porter remède, il avait eu l'idée d'instituer à son laboratoire des conférences familiares, où chacun de nous venait exposer l'état

d'une question et faire profiter ses compagnons de travail du fruit de ses recherches.

Quelques-unes de ces conférences ont été publiées dans la *Revue scientifique*, mais la plupart n'ont même pas été rédigées et sont restées inédites.

Le digne héritier de Wurtz, M. Friedel, a continué, dans son laboratoire de la Sorbonne, la création de notre maître; les conférences qui y sont faites depuis plusieurs années ont été publiées pour le plus grand profit de tous les chimistes; mais, par la nature même de la publication, elles venaient longtemps après à la connaissance du public, alors que la question avait fait de nouveaux progrès, et elles perdaient ainsi leur caractère d'actualité.

M. Friedel a pensé qu'une forme nouvelle devait être donnée à cette publication; il vient de créer un recueil bi-mensuel : les *Actualités chimiques*, qui constitue une revue des progrès de la Chimie pure et appliquée. La direction en est confiée à M. Jaubert, qui la complète par une bibliographie chimique et le sommaire de tous les journaux français et étrangers de chimie et de physico-chimie. Le premier numéro qui vient de paraître justifie les promesses du titre; on y trouve une conférence intéressante de M. Schutzenberger sur les poids atomiques et la loi de Prout, toujours discutée, et dont l'erreur ou la vérité restent encore à démontrer; une critique pleine de verve de la classification périodique de M. Mendeleeff, due à M. Wyruboff, dont on peut ne pas partager toutes les conclusions; une étude de M. Ponsot sur l'hydrolyse; un travail de M. Granger sur la nature des corps aromatiques qui peuvent servir de révélateurs en photographie.

Les *Actualités chimiques* ont leur raison d'être; elles permettent de suivre, dans ses grandes lignes, la marche des recherches en chimie; elles ne font double emploi avec aucun autre recueil, ni avec le *Bulletin de la Société chimique*, ni avec l'excellent *Moniteur de Quesneville*; elles doivent être bien accueillies des chimistes auxquels elles épargnent de longues recherches; nous leur souhaitons le succès qu'elles méritent.

ÉDOUARD GRIMAUD.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUIN 1896.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. CHASSIN, pharmacien, 2, rue des Tournelles, à Paris ;
M. Th. BASTIEN, chimiste au laboratoire municipal, à Paris ;
M. Jacques PASSY, 37, rue de Longchamps, à Neuilly-sur-Seine.

Sont nommés membres non résidents :

M. Charles PLATT, professeur de chimie et de toxicologie au collège médical Hahnemann, à Philadelphie ;
M. PAYÈZE, pharmacien à Guayaquil (République de l'Équateur) ;
M. Alexandre BIÉTRIX, chimiste à la Faculté de médecine de Lyon ;
M. HADDON, chimiste à la Faculté de médecine de Lyon ;
M. Jean BARDIN, pharmacien chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles ;
M. GUÉRIN, pharmacien à Évian-les-Bains (Haute-Savoie) ;
M. l'abbé J. FILLION, professeur à l'Université de Laval, à Québec (Canada) ;
M. WHITNEY, au laboratoire de chimie de Boston.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Charles N. KINNEY, Drake University, Yowa (Chicago), présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL.

M. Eugène CHARABOT, 23, avenue d'Iéna, a déposé un pli cacheté à la date du 22 juin 1896.

La Société a reçu de M. le Ministre de l'Instruction publique,

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XV, 1896. — Mémoires.

58

des Beaux-Arts et des Cultes, une invitation à se faire représenter au Congrès des sociétés savantes.

Un certain nombre de programmes sont déposés sur le bureau et sont à la disposition des membres de la Société.

La Société a reçu en même temps les discours prononcés par MM. Grandidier et Guyesse à la séance générale du Congrès du samedi 11 avril 1896.

La Société a reçu le *Bulletin of the Chicago Academy of sciences*.

M. LINDET présente, de la part de M. Livache, membre de la Société, un *Traité des vernis et huiles siccatives*. Ce travail, très personnel, qui renferme les observations faites par l'auteur tant au laboratoire qu'à l'usine, pourra rendre de grands services à ceux qui auront à faire des recherches dans ce chapitre très ingrat et très mal connu de la chimie industrielle.

M. le Président remercie M. Livache de l'hommage de son livre.

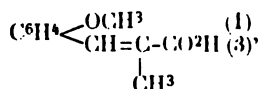
M. MOUREU a obtenu deux isomères de l'anéthol, qui sont deux propénylanisols.

L'orthopropénylanisol (ortho-anéthol) $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ se forme, en même temps que l'acide non saturé correspondant $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ ou acide méthylorthopropiocoumarique,

quand on chauffe au réfrigérant à reflux poids égaux d'aldéhyde orthométhoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ d'anhydride propionique et de propionate de soude sec. Il se dégage de l'acide carbonique pendant toute la durée de la réaction.

L'ortho-anéthol est un liquide bouillant à 220°-225° (non corrigé); il a pour densité 1,0075 à 0°; il possède une odeur analogue à celle du véralol. L'acide non saturé fond à 107°-108°.

Le méta-anéthol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix}$ prend naissance, en même temps que l'acide métaméthylpropiocoumarique



quand on traite l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix}$ par l'anhydride propionique et le propionate de soude sec. Le

méta-anéthol est un liquide bouillant à 226-229°; il a pour densité à 0° 1,0013; son odeur rappelle celle de la résine élémi. L'acide non saturé correspondant, fond à 92°-93°, 5.

M. CAVALIER a déterminé la chaleur d'éthérification du phosphate triéthylque.

Pour cela, il traite l'oxychlorure de phosphore par l'alcool sodé; la réaction est complète et assez rapide pour permettre la mesure thermochimique; le nombre trouvé est 9°, 4.

L'auteur propose cette méthode pour tous les cas où les autres méthodes ne pourront pas s'appliquer, soit parce que la réaction serait trop lente ou incomplète, ou compliquée de réactions accessoires.

M. COLSON s'est occupé de la *congélation des dissolutions à température constante*: d'une part, la dissolution d'un corps étranger abaisse la température de congélation du benzène, d'autre part, une compression relève cette température; il est donc possible, en faisant varier la pression, de donner à toutes les dissolutions benzéniques la même température de congélation.

M. Albert Colson a cherché la relation qui lie la pression au poids moléculaire dans ce mode de *congélation de dissolutions à température constante*.

Dans une première série de recherches, M. A. Colson a trouvé qu'un abaissement de température déterminé était à peu près compensé par une pression correspondante, quel que soit le corps dont la dissolution ait provoqué l'abaissement du point de congélation. Or, l'abaissement est en raison inverse du poids moléculaire; donc 1 molécule d'un corps dissous dans la même masse de benzène exige sensiblement la même pression pour que la température de congélation du benzène reste constante.

M. Colson a cherché ensuite si cette pression était absolument indépendante de la nature du corps dissous. En étudiant des dissolutions variées de paradibromobenzène, portant en abscisses les abaissements de température, en ordonnées les pressions compensatrices correspondantes, il a obtenu une certaine courbe. En opérant de la même façon sur le méta-dinitrobenzène, il a constaté que tous les points de la courbe relative à ce dernier corps se trouvaient toujours au-dessous des points correspondants de la première courbe: la pression compensatrice n'est donc pas rigoureusement indépendante de la nature du corps dissous; en d'autres termes, la loi de M. Raoult se déforme assez vite sous l'influence de fortes pressions.

M. Ch. COMBES communique une méthode de préparation des alliages d'aluminium par voie de réaction chimique. On fait agir, suivant les cas, un sulfure ou un chlorure métallique sur l'aluminium fondu.

La réaction se passe à la température de fusion de l'aluminium ; il se produit du sulfure ou du chlorure d'aluminium et la réaction est quantitative. M. Combes présente des échantillons d'alliages d'aluminium chrome à 13 0/0, d'aluminium nickel à 20 0/0 et d'aluminium manganèse à 30 0/0 obtenus au four Perrot.

M. MOISSAN rappelle à la Société qu'il a publié, il y a quinze jours, à l'Académie, une nouvelle méthode de préparation de différents alliages d'aluminium par réduction directe des oxydes au moyen de ce métal, réduction qui peut, dans quelques cas, être allumée par une petite quantité de limaille d'aluminium. Il a pu préparer ainsi des alliages d'aluminium avec un certain nombre de métaux réfractaires : nickel, manganèse, molybdène, tungstène, titane, etc. Il fait remarquer ensuite que, lorsque cet alliage d'aluminium est obtenu, il peut permettre de faire passer le métal réfractaire dans un bain métallique quelconque et que l'aluminium peut ensuite être détruit par un simple phénomène d'oxydation. Cette méthode fournit donc de nouveaux alliages qui ne peuvent se produire par union directe.

M. Ch. COMBES fait observer que sa méthode lui paraît plus avantageuse que celle de M. Moissan au point de vue industriel, parce qu'on évite l'emploi de la limaille d'aluminium et des oxydes en poudre ; que la réaction est quantitative ; que le sulfure et le chlorure d'aluminium se séparent mieux du métal que l'alumine ; et enfin que l'on peut recueillir facilement le sulfure ou le chlorure formé et les utiliser.

M. MOISSAN fait remarquer que la préparation de la limaille d'aluminium est très facile. Elle se fait aujourd'hui en laminant l'aluminium et en le pulvérisant ensuite.

M. LÉON LERÈVRE a envoyé une note sur quelques réactions du m.-diméthylaminophénol.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 133. — Trompe à eau modifiée ; par M. G. BERLEMONT.

Les modifications que j'ai apportées à ce modèle sont les suivantes : réduction de la trompe en verre, garniture en cuivre nickelé mobile permettant de démonter la trompe comme l'indique la figure et de pouvoir nettoyer entièrement l'intérieur ; dans les trompes ordinaires en verre il arrive que la chute d'eau se trouve souvent obstruée soit par des corps amenés par l'eau, soit par des fragments de caoutchouc dans le cas de distillation de corps attaquant ce dernier. Le nettoyage alors est presque impossible.

La garniture métallique est très légère, protège les parties en verre de la trompe et permet un ajustage mathématique qui donne toujours le maximum de vide. En effet ces modèles nous ont permis d'obtenir le vide à 14 millimètres au manomètre, la température de l'eau étant de 16°, soit une tension de vapeur d'eau de 13,5.

L'avantage de ces modèles sur les trompes métalliques est que les deux tubes de chute d'eau étant en verre, il n'y a pas d'oxydation possible et nous pouvons construire des trompes avec des débits d'eau différents. Enfin cet appareil apporte également une économie sensible sur les modèles actuels.

**N° 134. — Sur les combinaisons zirconotungstiques ;
par M. L.-A. HALLOPEAU.**

Parmi les combinaisons mixtes que forme l'acide tungstique avec les acides minéraux, les plus anciennement connues et les plus

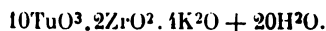
remarquables sont les combinaisons silicotungstiques, obtenues par Marignac en faisant bouillir les dissolutions des tungstates acides alcalins avec de la silice gélatineuse. La zircone gélatineuse est susceptible de former des composés analogues ; c'est ce qui résulte des expériences suivantes.

Zirconodécitungstates de potasse. — La zircone gélatineuse, préparée en précipitant par la potasse le fluozirconate de potassium, se dissout dans une dissolution bouillante de paratungstate de potasse $12\text{TuO}^3.5\text{K}^2\text{O}.11\text{H}^2\text{O}$. Il faut projeter le tungstate par petites portions dans l'eau contenant déjà la zircone et soumettre la liqueur, qui devient alcaline, à une ébullition très prolongée. Par concentration, dans le vide, du liquide filtré, il se forme un précipité cristallin. En redissolvant ce précipité dans l'eau bouillante et faisant de nouveau cristalliser la solution ainsi obtenue, on observe tout d'abord la formation de cristaux microscopiques, agissant faiblement sur la lumière polarisée, d'un zirconodécitungstate répondant à la formule



	Trouvé.	Calculé.
10TuO ³	74.37	75.13
ZrO ²	4.02	3.95
4K ² O	12.59	12.18
15H ² O	8.18	8.74
	99.16	100.00

Les eaux-mères de la cristallisation de ce sel, soumises à la concentration dans le vide, laissent déposer en quantité plus abondante un dizirconodécitungstate, de formule



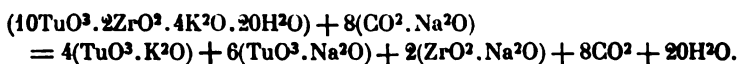
	Trouvé.				Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	
10TuO ³	70.41	69.84	} 77.62	70.49	70.30
2ZrO ²	7.79	7.93		7.59	7.40
4K ² O	11.67	11.47	11.38	11.98	11.39
20H ² O	10.61	11.04	11.21	"	10.91
	100.48	100.28	100.21		100.00

Ce sont des cristaux prismatiques très petits, agissant beaucoup plus énergiquement que les précédents sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 30° de l'axe d'allongement. Ils perdent 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,78 0/0 (théorie 6,54).

Les principales conditions pour réussir cette préparation sont de n'opérer que sur une très faible quantité de paratungstate et de faire bouillir la liqueur pendant très longtemps, en se méfiant de la violence des soubresauts auxquels donne lieu l'ébullition.

Ces deux zirconodécitungstates sont beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, qui les dissout à peine. La calcination les décompose en donnant des produits insolubles ; la fusion avec les carbonates alcalins les transforme en un mélange de tungstate et de zirconate, et il se dégage de l'acide carbonique en abondance ; toutes ces propriétés rapprochent ces corps des silicotungstates.

La proportion d'acide carbonique chassé par la fusion au rouge sombre du dizirconodécitungstate de potasse avec un excès de carbonate de soude, a été trouvée égale à 11,13 0/0. Cette perte d'acide carbonique correspond à la formation de tungstate neutre de soude $\text{TuO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et de zirconate disodique $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$; elle serait théoriquement de 10,66 0/0 d'après l'équation :

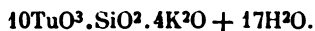


En portant la température du mélange au rouge vif, il s'est dégagé une nouvelle quantité d'acide carbonique, correspondant probablement à la formation de l'orthozirconate $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$; mais le carbonate de soude commençant lui-même à se décomposer à cette température, il m'a été impossible de déterminer la perte d'acide carbonique avec précision.

Par sa constitution, le zirconodécitungstate



présente la plus grande analogie avec le silicodécitungstate de potasse



Mais Marignac ne préparait pas ce silicodécitungstate par la même méthode. Lorsqu'on fait bouillir du paratungstate de potasse avec de la silice gélatineuse, c'est le silicoduodécitungstate quadri-potassique



qui prend naissance ; pour obtenir le silicodécitungstate, il faut saturer par la potasse l'acide silicodécitungstique, préparé lui-même au moyen du silicodécitungstate neutre d'ammoniaque résultant de la dissolution de la silice gélatineuse dans le paratungstate d'ammoniaque à l'ébullition.

Analyse. — La méthode employée par Marignac pour l'analyse des silicotungstates est applicable, avec quelques modifications, à celle des zirconodécitungstates :

1° Dosage de l'acide tungstique, de la zircone et de la potasse.

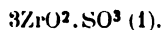
— La solution de zirconodécitungstate est précipitée par le nitrate mercureux. Le zirconodécitungstate mercureux une fois déposé, la liqueur est portée à l'ébullition et additionnée d'ammoniaque jusqu'au moment où le précipité commence à noircir. Dès qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on arrête l'ébullition ; puis on ajoute quelques gouttes de nitrate mercureux. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché et calciné, ce qui donne le poids de l'acide tungstique et de la zircone (mélange A). La liqueur filtrée B renferme la potasse et une petite quantité de zircone.

Pour déterminer la proportion de zircone renfermée dans le mélange A, on attaque celui-ci par un mélange à poids moléculaires de carbonate de soude et de carbonate de potasse secs. En reprenant par l'eau le produit de la fusion, l'acide tungstique reste en solution à l'état de tungstate neutre, tandis que la zircone demeure insoluble sous la forme d'un zirconate acide de soude très riche en zircone



Ce corps est recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et attaqué par du bisulfate de soude. On redissout dans l'eau la masse fondue, et dans la solution on précipite la zircone par l'ammoniaque. La zircone gélatineuse ainsi obtenue est lavée à l'eau bouillante sur un filtre, puis séchée et calcinée. En retranchant le poids de cette zircone du poids total du mélange, on a la proportion d'acide tungstique.

La liqueur B, d'autre part, est mise dans une capsule tarée, additionnée d'un excès d'acide sulfurique et évaporée à sec au bain-marie. L'augmentation de poids de la capsule, après une forte calcination du résidu de l'évaporation, en présence d'un peu de carbonate d'ammoniaque, représente le sulfate de potasse correspondant à la potasse du zirconodécitungstate. Mais ce sulfate de potasse n'est pas absolument pur ; il faut de son poids retrancher celui d'un sulfate de zircone qui s'y trouve en très petite quantité, et auquel Berzélius a attribué la formule



Pour doser cette zircone, on redissout dans l'eau chaude le sul-

(1) BERZÉLIUS, *Traité de chimie*, 2^e édit. française, t. 3, p. 482.

fate de potasse. Le sulfate de zircon $3\text{ZrO}^2.\text{SO}^3$, resté insoluble, est lavé, calciné et attaqué par le bisulfate de soude ; après dissolution dans l'eau du produit de la fusion, on précipite la zircon au moyen de l'ammoniaque. Le poids de la zircon ainsi précipitée doit être ajouté à celui de la zircon du mélange A, ce qui donne la zircon totale. De ce poids de zircon renfermée dans la base, on déduit la proportion correspondante de sulfate $3\text{ZrO}^2.\text{SO}^3$.

2° Dosage de l'eau. — Les zirconodécitungstates étant décomposés par la chaleur au rouge, il faut doser l'eau à part par calcination sur une portion de matière bien identique à celle qui a servi à la détermination des autres éléments.

Cette méthode est un peu plus compliquée que celle appliquée par Marignac à l'analyse des silicotungstates. Dans le cas des silicotungstates, il était possible d'attaquer directement par le bisulfate de potasse le mélange des deux acides provenant de la calcination du silicotungstate mercurieux. Pour les combinaisons zirconotungstiques, les attaques par le bisulfate de potasse ne peuvent être employées, puisque, dans ces conditions, la zircon forme des sulfates doubles de zircon et de potasse insolubles dans l'eau et dans les acides. D'autre part, l'attaque directe du mélange d'acide tungstique et de zircon par le bisulfate de soude ne permet pas de dissoudre complètement l'acide tungstique, le bisulfate de soude se décomposant à trop basse température ; il en est de même avec le bisulfate d'ammoniaque.

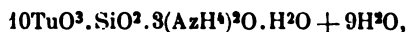
Zirconodécitungstate d'ammoniaque. — On obtient également un zirconodécitungstate d'ammoniaque en faisant bouillir une dissolution de paratungstate d'ammoniaque $12\text{TuO}^3.5(\text{AzH}^4)^2\text{O}.11\text{H}^2\text{O}$ avec de la zircon gélatineuse. Après une longue ébullition, on filtre pour séparer la zircon en excès ; la liqueur, concentrée dans le vide jusqu'à consistance presque sirupeuse, laisse déposer des cristaux d'un zirconodécitungstate acide d'ammoniaque, très solubles dans l'eau et faciles à purifier par cristallisations successives. Leurs dissolutions présentent une réaction acide au tournesol. Ils répondent à la formule



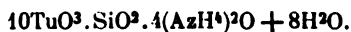
	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
10TuO^3	81.70	•	81.40
ZrO^2	4.25	•	4.28
$3(\text{AzH}^4)^2\text{O}$	5.16	4.92	5.48
$14\text{H}^2\text{O}$	•	•	8.84
			100.00

Ce sont de très beaux prismes rhomboïdaux, agissant fortement sur la lumière polarisée, présentant des extinctions parallèles à la direction des axes. Les cristaux sont toujours très petits. Ils affectent souvent très nettement la forme rhomboïdale ; mais parfois ils se présentent en cristaux lenticulaires, tantôt isolés, tantôt réunis en agglomérations donnant au premier abord l'aspect d'une cristallisation en houppes. Le sel s'effleurit rapidement au contact de l'air. Il s'altère même lentement au sein du liquide où il a pris naissance ; les cristaux, qui sont incolores et très réfringents au moment de leur formation, deviennent peu à peu opaques et blanc laiteux.

Par sa constitution, le zirconodécitungstate d'ammoniaque doit être rapproché du silicodécitungstate acide d'ammoniaque



que Marignac obtenait par l'ébullition prolongée avec de l'eau du silicodécitungstate neutre



Analyse. — L'analyse de ce corps se fait aussi facilement que celle des silicodécitungstates d'ammoniaque. Une simple calcination donne le poids de l'acide tungstique et de la zircone ; dans ce mélange, on détermine la zircone suivant la méthode qui a été indiquée pour l'analyse des zirconotungstates de potasse.

Quant à l'ammoniaque, elle se dose sur une autre portion de matière, par distillation avec la potasse, comme à l'ordinaire.

Propriétés chimiques. — Les zirconodécitungstates sont beaucoup plus instables que les silicodécitungstates. Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique décomposent immédiatement leurs dissolutions, avec précipitation d'acide tungstique jaune.

L'acide phosphorique forme lentement du phosphate de zircone gélatineux ; l'acide acétique agit d'une façon analogue.

Dans les solutions de zirconodécitungstate d'ammoniaque, l'addition d'ammoniaque détermine assez rapidement la précipitation de la zircone ; la zircone ainsi précipitée ne se redissout plus, ou se dissout à peine, lorsqu'on chasse l'excès d'ammoniaque par l'ébullition de la liqueur. Ce fait permet de distinguer les zirconodécitungstates des silicodécitungstates ; en effet, l'ammoniaque en excès précipite beaucoup plus lentement la silice des silicodécitungstates et, de plus, cette silice se redissout facilement à l'ébullition. C'est également pour cette raison que je n'ai pas pu préparer le zirconodécitungstate neutre d'ammoniaque, en ajoutant de

l'ammoniaque à la dissolution de zirconé dans le paratungstate, ainsi que faisait Marignac pour la préparation du silicodécitungstate neutre.

La potasse agit comme l'ammoniaque, en précipitant la zirconé du zirconodécitungstate.

La plupart des sels métalliques, les chlorures de baryum, calcium et magnésium, les azotates de plomb et d'argent, le nitrate mercurieux déterminent dans les solutions de zirconodécitungstate des précipités insolubles.

J'ai essayé vainement de dissoudre la zirconé gélatineuse dans le paratungstate de soude. Il existe, en effet, au point de vue chimique, de très grandes différences entre les propriétés des paratungstates de potasse et de soude, ainsi que me l'ont prouvé d'autres expériences que je me propose de décrire ultérieurement.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 135. — Procédé de désargentation électrolytique des plombs argentifères; par M. D. TOMMASI.

Le principe sur lequel est basé ce procédé consiste à électrolyser une solution plombique qui, non seulement possède une résistance électrique excessivement faible, mais encore ne donne pas naissance à du peroxyde de plomb (PbO_2) (1), et à prendre l'alliage argentifère lui-même pour anode, et un disque métallique inattaquable par le bain pour cathode.

Sous l'action du courant, le plomb des anodes entre en dissolution, et se transporte sous forme de cristaux spongieux, sur le disque qui sert de cathode, tandis que tout l'argent contenu dans le plomb, étant insoluble dans le bain, se dépose au fond de la cuve, dans un récipient perforé, destiné à le recueillir (2).

L'appareil à l'aide duquel on effectue la séparation du plomb et

(1) On sait que lorsqu'on électrolyse les solutions plombiques, elles donnent presque toujours naissance à du peroxyde de plomb, lequel en se déposant sur les anodes engendre un couple dont le courant est dirigé en sens inverse du courant principal, ce qui a pour effet d'augmenter la résistance du bain et par suite la force électro-motrice nécessaire à sa décomposition.

(2) Le plomb, outre l'argent, renferme également, suivant sa provenance, des quantités variables d'antimoine et d'arsenic, lesquels se déposent au fond de la cuve de l'électrolyseur en même temps que l'argent. Pour séparer ce métal de l'antimoine et de l'arsenic, on le fond dans un creuset avec un mélange de borax et d'azotate de sodium. L'antimoine et l'arsenic se transforment en antimoniate et arséniate de sodium, tandis que la totalité de l'argent reste à l'état métallique.

de l'argent de leur alliage, c'est-à-dire l'électrolyseur proprement dit, est le même que celui qui a été précédemment décrit (1), sauf quelques légères modifications dans les organes de l'appareil, modifications nécessitées par le traitement électrolytique que nous avons en vue, et dont nous dirons un mot en décrivant successivement les diverses parties qui composent l'électrolyseur Tommasi.

Cuve. — La cuve est constituée par une caisse rectangulaire en bois recouverte d'une couche épaisse de chatterdon (2).

Les dimensions de cette cuve sont les suivantes :

Longueur.....	3,20 ^m
Largeur.....	0,20
Hauteur.....	1,60

Disque-cathode. — Ce disque, qui a 3 mètres de diamètre et 2 centimètres d'épaisseur, est en bronze d'aluminium (3).

Anodes. — Les deux anodes sont en plomb argentifère. Chaque anode se compose de deux parties et chacune d'elles affecte la forme d'un quart de cercle. Chaque demi-anode a pour rayon 75 centimètres et son épaisseur est de 5 centimètres ; elle est percée à sa partie supérieure et vers chacune de ses extrémités d'un trou de 2 centimètres de diamètre.

Electrolyte. — Solution d'acétate double de plomb et de sodium, ou de plomb et de potassium.

Voici maintenant la marche à suivre pour extraire électrolytiquement l'argent du plomb argentifère. On fond le plomb, puis on le coule dans des moules dont la forme et les dimensions ont été indiquées précédemment. Cela fait, on suspend les quatre demi-anodes aux quatre tiges métalliques qui se trouvent placées vers la partie supérieure de l'électrolyseur.

(1) Voir le *Bulletin de la Société chimique* du 5 juillet 1896, p. 838.

(2) Goudron de Stockholm 1 partie.
 Resine 1 —
 Gutta-percha..... 3 —

(3) Le disque peut être formé également par du cuivre, du laiton et même par de la tôle de fer. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la tôle ne déplace pas le plomb de ses solutions salines (acétate double de plomb et de sodium ou de plomb et de potassium) ; il n'en serait pas de même de la fonte, laquelle précipiterait le plomb à l'état métallique. On pourrait se servir avec avantage de disques creux, lesquels seraient non seulement plus légers, mais encore coûteraient bien moins cher.

Chacune des tiges métalliques est munie d'une vis sans fin et d'écrous. Aux extrémités de ces tiges sont fixées des bornes destinées à relier électriquement les quatre demi-anodes entre elles et le tout au pôle positif de la dynamo. Ce dispositif a pour but, non seulement de maintenir à une distance déterminée les électrodes entre elles, mais encore de pouvoir les rapprocher lorsque cette distance deviendrait trop grande par suite de l'usure progressive des anodes.

Le disque qui constitue la cathode est placé au milieu des deux anodes et il est relié au pôle négatif de la dynamo au moyen d'un balai métallique frottant sur son arbre.

L'électrolyseur étant monté, on y verse le bain, on ferme le circuit et l'on fait tourner le disque à une vitesse de 1 à 2 tours à la minute. Dès que le courant est établi, le plomb commence à se déposer sur le disque sous forme de petits cristaux spongieux.

Lorsque le dépôt plombique a acquis une épaisseur suffisante et que l'on juge convenable de l'enlever, on interrompt le courant et l'on serre les racloirs (1).

Par suite de leur frottement contre les faces du disque, le plomb se détache et tombe dans des gouttières inclinées qui l'amènent sur un tamis en toile métallique. Le plomb égoutté est lavé d'abord à l'eau distillée puis soumis à une forte pression.

Le liquide qui s'écoule de la presse hydraulique est réuni aux eaux de lavage et le tout est évaporé jusqu'à ce que la solution marque 30° Baumé. Après refroidissement, on introduit cette solution dans les électrolyseurs au moyen d'une pompe.

Quant au plomb comprimé, il est chauffé dans un creuset avec 2 à 3 0/0 de charbon en poudre, et lorsqu'il est fondu, on le coule en lingots.

Lorsque les anodes se sont dissoutes, on peut ou les remplacer par de nouvelles anodes, ou bien retirer seulement l'argent qui s'était déposé au fond de la cuve.

Dans ce dernier cas, on soulève le disque au moyen d'un treuil, puis l'on retire le récipient perforé qui avait été placé au fond de la cuve au commencement de l'opération et qui renferme tout l'argent abandonné par le plomb argentifère des anodes.

L'argent recueilli, lavé et séché est fondu au creuset avec de l'azotate de soude et un peu de borax, puis coulé en lingots.

(1) Ces racloirs sont formés par deux lames en laiton ou en bronze d'aluminium, disposées de telle façon que par un simple jeu de manivelle elles puissent se rapprocher ou s'éloigner des faces du disque.

Prix de revient de la désargenta-tion électrolytique.

Théoriquement, l'extraction de l'argent des plombs argentifères ou, comme l'on dit plus généralement, l'affinage du plomb par le courant électrique, ne réclame aucune dépense d'énergie mécanique. La quantité de chaleur dégagée par la dissolution d'une molécule de plomb à l'état d'acétate par exemple est rigoureusement égale à la quantité de chaleur absorbée par la mise en liberté d'une molécule de plomb de ce même composé.

L'énergie mécanique n'est, en somme, employée qu'à vaincre la résistance du bain, qui sert d'électrolyte, et la polarisation des électrodes.

Nous devons faire observer cependant que le transport d'un métal de l'anode à la cathode doit nécessairement absorber une certaine quantité d'énergie mécanique, mais celle-ci est tellement minime que nous pouvons, sans aucun inconvénient, la négliger, et cela d'autant plus que l'on ne fait jamais intervenir ce facteur dans les formules relatives au calcul de l'énergie dépensée dans l'affinage électrolytique des métaux.

En résumé, si l'on pouvait annuler la résistance électrique du bain et supprimer la polarisation de la cathode (l'anode étant soluble ne se polarise pas) l'électrolyse d'un sel quelconque avec une anode soluble de même métal que celui du sel composant l'électrolyte aurait lieu, nous ne dirons pas sans aucune dépense d'énergie, mais avec une dépense excessivement faible et nullement en rapport avec celle exigée dans l'affinage de certains métaux et notamment du plomb pour le cas qui nous occupe. Jusqu'à présent, il n'a pas été possible, dans l'affinage électrolytique de ce métal, de diminuer la résistance du bain, de supprimer la polarisation de la cathode ni d'empêcher la formation du peroxyde de plomb à l'anode; et c'est là, sans aucun doute, la raison pour laquelle les rares essais qui ont été faits, en vue de la désargenta-tion électrolytique des plombs argentifères, ont tous échoué quand on a voulu les appliquer industriellement et sur une vaste échelle.

Dans l'affinage du plomb, la résistance du bain et la polarisation sont dues aux causes suivantes :

Au point de vue de la résistance :

1° A l'écartement des électrodes qui doit être au moins de 10 centimètres, car le plomb, comme on le sait, se dépose à l'état de cristaux dont le volume est considérable (surtout lorsqu'on emploie un courant de grande intensité) et finirait par donner naissance à

des courts-circuits si l'on n'écartait pas suffisamment l'anode de la cathode ;

2° Vu la faible adhérence du dépôt plombique, celui-ci ne tarderait pas à se détacher de la cathode et à tomber au fond du bain, si l'on n'avait soin de le recueillir fréquemment et presque pour ainsi dire au fur et à mesure qu'il se dépose.

3° A l'inégale densité des diverses couches liquides dont la densité est moindre dans les parties les moins denses.

Au point de vue de la polarisation (1) :

A la couche d'hydrogène qui se dépose sur la cathode et qui donne naissance à un courant de sens inverse de celui du courant principal.

Dans l'électrolyseur Tommasi, ainsi qu'il a été dit, la résistance du bain est considérablement diminuée à cause du rapprochement possible des électrodes qui peut aller jusqu'à 2 ou 3 centimètres puisque le métal étant fréquemment enlevé ne peut plus donner lieu à des courts-circuits ni se détacher de la cathode et qu'en outre, par la rotation du disque-cathode, la densité du bain est partout la même.

Quant à la polarisation, elle est totalement supprimée par la rotation du disque et par le frottement intermittent des racloirs, lorsqu'on les rapproche contre les faces opposées du disque pour enlever le dépôt de plomb.

Cela dit, voyons, à présent quel serait le coût de l'extraction électrolytique de l'argent des plombs argentifères au moyen de notre procédé.

Mais, avant d'aborder cette question, il convient de dire un mot sur le rapport que nous avons trouvé expérimentalement entre l'énergie mécanique consommée et les quantités de plomb et d'argent obtenues.

Parmi les nombreuses expériences que nous avons faites à ce sujet, en voici deux qui peuvent être considérées comme une bonne moyenne, et qui vont nous fournir l'une la quantité de

(1) Faisons observer que la polarisation des électrodes peut se produire même si la force électro-motrice du courant est inférieure à celle nécessaire à la décomposition de l'électrolyte. C'est ainsi, par exemple, que l'on a pu constater la polarisation des électrodes d'un voltamètre à eau acidulée à l'aide d'un courant de 0,008 volt. Mais dans ce cas, ainsi que nous l'avons fait remarquer, la polarisation des électrodes ne doit pas être attribuée à une véritable électrolyse du liquide (la force électro-motrice de décomposition de l'eau est de 1,5 volt), mais plutôt à une *électro-pseudolyse* (voir pour plus de détails le *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 31).

plomb (1) libérée par ampère-heure, l'autre les données suivantes, à savoir : la surface du disque, l'écartement des électrodes, la composition du bain, l'intensité du courant et enfin la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur et, par suite, la résistance du bain.

*Rapport entre l'intensité du courant et les poids respectifs
du plomb et de l'argent obtenus.*

Ces essais ont été faits sur un petit électrolyseur ayant un disque de 30 centimètres de diamètre et dont les deux anodes étaient en plomb argentifère contenant 5,2 pour cent d'argent.

Voici les résultats obtenus :

Durée de l'expérience.....	7 heures
Intensité du courant ..	38 ampères
Poids du plomb libéré et fondu (P').....	1000 ^{gr}
Poids théorique (P').....	{ (a)..... 1037,4 (2) (b)..... 1010,8 (3)
Différence entre P' et P.....	{ (a)..... 37,4 (b)..... 10,8
Différence en centièmes.....	{ (a)..... 3,74 (b)..... 1,08
Poids de l'argent précipité et fondu (A).....	87
Poids des anodes avant l'expérience (p) ..	1902
Poids des anodes après l'expérience (p').....	212
Différence entre p et p'.....	1690
Argent contenu dans 1690 grammes d'alliage (A') ..	87,88
Différence entre A et A'.....	0,88
Différence en centièmes.....	1

Données diverses.

A la suite d'un grand nombre d'expériences, il résulte que l'on peut prendre comme base de calcul les constantes électriques que nous donnerons plus loin, pour un électrolyseur dont la composition et les dimensions sont les suivantes :

Nombre de disques-cathodes.....	1
Diamètre du disque.....	1 mètre
Epaisseur du disque	2 ^{mm}
Hauteur de la flèche du segment immergé	49 ^{cm}
Surface du segment immergé.....	2910 ^{cm} 2

(1) L'argent n'étant pas attaqué tombe au fond du bain.

(2-3) Suivant l'équivalent électrochimique adopté.

Nature du disque : cuivre.

Vitesse de rotation du disque : 1 tour à la minute.

Nombre d'anodes..... 2

Épaisseur des anodes..... 1^{cm}

Composition des anodes : plomb argentifère (1).

Distance entre les anodes... 4^{cm}

Distance entre une anode et l'une des faces du disque..... 19^{mm}

Electrolyte : acétate double de plomb et de potassium.

Constantes électriques.

Intensité du courant..... 75 ampères

Résistance du bain..... 0,00387ohm

Force électro-motrice absorbée par la résistance du bain (2)..... 0,29 volt

D'après la loi de Ohm, si, pour une résistance donnée, l'on vient à doubler l'intensité du courant, on doublera également sa force électro-motrice. Nous aurons donc, pour une intensité de 150 ampères, une force électro-motrice de 0,58 volt, soit, en chiffres ronds, 0,6 volt et pour 180 ampères 0,72 volt. D'autre part, et toujours d'après la même loi, si on augmente la surface des électrodes, autrement dit, si l'on diminue la résistance du bain proportionnellement à l'intensité du courant, la force électro-motrice restera toujours la même. Si donc nous décuplions la surface des électrodes, c'est-à-dire, si nous prenons un disque de 3 mètres de diamètre, on pourrait faire passer dans l'électrolyseur un courant de 1,800 ampères sans augmenter pour cela la force électro-motrice correspondant à la résistance du bain, laquelle force électro-motrice sera toujours de 0,72 volt. D'où il résulte qu'en employant 500 bains en tension dont les disques auraient 3 mètres de diamètre et une puissance de 1,000 chevaux environ, on pourrait précipiter 25,272 tonnes par an (300 jours) avec une dépense, tous frais compris, de 215,400 francs.

Le prix de revient d'une tonne de plomb serait donc :

$$215,400 : 25,272 = 8 \text{ fr. } 60.$$

Si l'on travaillait toute l'année, soit 365 jours, le prix de revient de la tonne de plomb serait de 8 francs.

(1) Ce plomb argentifère naturel provenant de l'usine de MM. Dumont frères, à Selaigieux (près de Liège).

(2) Le courant électrique n'a qu'à vaincre la résistance du bain; la force contre-électro-motrice est nulle, puisque l'anode est soluble et que l'eau n'est pas décomposée.

En employant comme puissance motrice une chute d'eau, la tonne de plomb reviendrait à 5 fr. 80 ou à 5 francs, suivant que l'on travaillerait 300 ou 365 jours par an.

Le coût moyen de la désargenterie électrolytique du plomb serait de 6 fr. 85, soit, en chiffres ronds, de 7 francs la tonne. En comptant à 2 francs les frais réunis de fusion des anodes et des lingots de plombs et d'argent et à 1 franc les quelques frais imprévus, le coût du traitement électrolytique du plomb argentifère (1) ne dépasserait certainement pas 10 francs la tonne, tous frais compris.

Le coût de la désargenterie du plomb par les procédés chimiques actuellement en usage peut être évalué au minimum à 30 francs la tonne, d'où il suit qu'en employant notre procédé on réaliserait une économie de 20 francs par tonne (2).

Or, la production annuelle du plomb argentifère dans les principaux pays peut être estimée ainsi :

	QUANTITÉ de plomb argentifère.	BÉNÉFICE RÉALISÉ par le procédé Tommasi.
	tonnes	francs
Espagne	188,000	3,760,000
États-Unis	154,000	3,080,000
Allemagne	101,000	2,020,000
Angleterre	69,000	1,380,000
France	55,000	1,100,000

Pour les usines du monde entier, le bénéfice annuel serait de :

$$630,000 \text{ t.} \times 20 \text{ fr.} = 12,600,000 \text{ fr.}$$

Avec une puissance hydraulique et dans les meilleures conditions

(1) Faisons remarquer que la plus ou moins grande richesse en argent du plomb argentifère ne modifie en rien ni son traitement électrolytique, ni les frais des manipulations.

(2) Les fondeurs-désargenteurs sont payés à raison de 250 grammes d'argent par tonne, et le coût de l'opération est de 30 francs par tonne. Lorsque l'argent valait 200 francs le kilogramme, ils recevaient 50 francs par tonne; aujourd'hui, l'argent ayant baissé de moitié, leur rémunération a subi la même diminution et est tombée à 25 francs, ce qui fait 5 francs de perte par tonne. [Extrait du rapport fait au nom de la Commission des douanes chargée d'examiner la proposition d'une loi relative à l'établissement d'un droit d'entrée sur le plomb, ses minerais enrichis et ses divers dérivés (*Journal officiel* du mois de mai 1894).]

de rendement électrique, le prix de la tonne de plomb ne reviendrait guère à plus de 5 francs et le bénéfice réalisé dans ce cas serait :

Espagne	4,700,000 fr.
États-Unis.....	3,850,000
Allemagne.....	2,525,000
Angleterre.....	1,735,000
France.....	1,375,000

et pour les usines du monde entier le bénéfice serait de :

$$630,000 \text{ t.} \times 25 \text{ fr.} = 15,750,000 \text{ fr.}$$

Mais ce n'est pas tout : par notre procédé on pourra traiter avec avantage des plombs de faible teneur en argent : 150 à 200 grammes à la tonne et même moins si le prix du combustible est à bon marché ou, mieux encore, si l'on dispose d'une chute d'eau, tandis que, avec les procédés chimiques les plus perfectionnés, on ne pourrait désargenter avec bénéfice que les plombs contenant au moins 400 à 500 grammes d'argent par tonne.

Or, ce sont précisément les plombs pauvres qui sont les plus abondants et les plus purs, et dont il est impossible d'extraire le métal précieux à l'aide des procédés chimiques, car la valeur de l'argent ne couvrirait pas les frais de la désargenteration du plomb.

Le tableau suivant fera mieux ressortir les avantages que présente notre procédé pour le traitement électrolytique des plombs pauvres :

TENEUR EN ARGENT par tonne de plomb.	COUT DU PROCÉDÉ Tommasi (10 fr. la tonne).	COUT DU PROCÉDÉ chimique (30 fr. la tonne).
110 grammes	Bénéfice 1 fr.	Perte 19 fr.
150 —	— 5	— 15
200 —	— 10	— 10
250 —	— 15	— 5
300 —	— 20	— 0
350 —	— 25	Bénéfice 5

Un autre avantage, non moins important, de notre procédé électrolytique est celui de pouvoir livrer journellement des plombs marchands terminés en quelques heures de leur mise en travail et des lingots d'argent raffiné presque aussi rapidement.

N° 136. — Mesure d'une chaleur d'éthérification par l'action d'un chlorure d'acide sur l'alcool sodé ; par M. J. CAVALIER.

Dans ses recherches thermiques sur la formation des éthers (1), M. Berthelot a indiqué plusieurs méthodes qui permettent, dans un très grand nombre de cas, de déterminer les chaleurs d'éthérification. Depuis ce mémoire, le nombre de telles déterminations a été fort restreint, au moins pour les éthers des acides inorganiques.

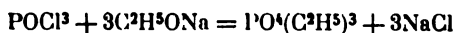
Je me suis proposé de rechercher la chaleur de formation des phosphates trialcooliques.

Il n'était pas possible, dans ce cas, d'employer l'éthérification directe (l'acide phosphorique, comme la plupart des acides polybasiques, donne ainsi un éther acide monoalcoolique), ni la saponification de l'éther neutre, qui ne détache assez facilement qu'un seul des trois groupements alcooliques. Restait l'action du chlorure d'acide correspondant, c'est-à-dire de l'oxychlorure de phosphore sur l'alcool ; mais, précisément à cause de la nature polybasique de l'acide phosphorique, on pouvait craindre une réaction complexe et la formation, à côté de l'éther neutre, des chlorures acides des éthers mono et dialcooliques.

J'ai obtenu, au contraire, un résultat très net en faisant réagir le chlorure de phosphoryle non pas sur l'alcool, mais sur son dérivé sodé en solution alcoolique.

Celui-ci est préparé d'abord en dissolvant un poids connu de sodium dans de l'alcool absolu bien exempt d'eau ; j'ai toujours employé la même concentration : un atome de Na pour $12C^2H^5O$.

Après refroidissement, j'ajoute peu à peu la quantité correspondante de chlorure de phosphoryle ; la réaction est immédiate et très vive ; du chlorure de sodium insoluble dans l'alcool se précipite et la liqueur renferme une solution alcoolique de phosphate triéthyl-lique. La réaction



est intégrale, au moins à 1 centième près. Il ne se forme pas dans ces conditions de phosphate de sodium et par suite de chlorure d'éthyle. Je m'en suis assuré en recueillant le précipité insoluble dans l'alcool, le lavant à l'éther anhydre et l'analysant ; le phosphate trisodique étant insoluble dans l'éther, s'il s'en est produit il doit se trouver dans ce précipité ; or, celui-ci ne renferme pas de phos-

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 3, p. 289.

phore en qualité dosable, et j'y ai retrouvé les 0,986 du chlore employé.

La liqueur, séparée du chlorure de sodium par filtration, est évaporée à 100°, ce qui chasse l'alcool et l'éther; il reste un liquide incolore, distillant sans résidu à température fixe (116° sous 30^{mm} de mercure), constitué uniquement par du phosphate triéthylique $\text{PO}_4 (\text{C}_2\text{H}_5)_3$; j'en ai vérifié la pureté par une combustion

	Trouvé.	Calculé.
C 0/0.....	39.13	39.59
H 0/0.....	8.60	8.24

La réaction est donc suffisamment nette et rapide pour se prêter à des mesures calorimétriques. Celles-ci comportent les opérations suivantes :

Chaleur de dissolution du sodium dans l'alcool. — L'alcool absolu est placé dans une petite fiole de platine pesant vide 121^{gr}7 complètement immergée dans un calorimètre de 1 litre renfermant tantôt 850 grammes, tantôt 900 grammes d'eau; au bouchon est adapté un serpentín de verre mince de 1^m,50 de développement, destiné à refroidir l'hydrogène qui se dégage et à condenser l'alcool qui peut se vaporiser. Le sodium pur est descendu dans l'alcool au moyen d'un agitateur glissant dans le bouchon; la dissolution durait pour les quantités employées de 10 à 12 minutes et le maximum de température était atteint 2 ou 3 minutes après.

Trois expériences m'ont donné les nombres suivants, pour une température moyenne de 12° :

Poids du sodium.	Valeur en eau totale.	Élévation de température corrigée.	Chaleur dégagée rapportée à Na.
1 ^{gr} 0938	940,0	2°176	+ 43,00 ^{Cal}
1,4632	892,8	3,050	+ 42,81
1,4258	892,7	2,975	+ 42,83
	Moyenne.....		+ 42,88
D'où			
	Na sol. + 12C ² H ⁶ O liq. dégage.....		+ 42,88 ^{Cal}

M. de Forcrand (1) indique pour des concentrations voisines

Na sol. + 11C ² H ⁶ O liq.	+ 42,69 ^{Cal}
Na sol. + 21C ² H ⁶ O liq.	+ 44,37

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 3, p. 135.

d'où l'on tire par interpolation



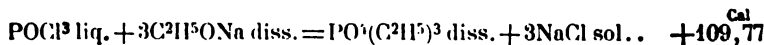
nombre qui concorde parfaitement avec celui que j'ai trouvé.

Chaleur de réaction du chlorure de phosphoryle sur l'alcool sodé. — L'opération se fait dans la fiole de platine qui a servi pour la détermination précédente ; le serpentín est supprimé et la fiole complètement fermée, pour éviter qu'un peu de chlorure entraîné puisse ne pas réagir. Dans le bouchon passent, à frottement dur, deux agitateurs destinés à écraser successivement les ampoules renfermant le chlorure de phosphoryle exactement pesé : j'ai réparti ce chlorure entre 3 petites ampoules fermées à la lampe ; avec une seule ampoule la réaction est beaucoup trop violente, parfois explosive.

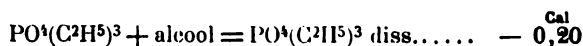
Dans trois expériences j'ai obtenu pour une température moyenne de 14° :

Poids du sodium.	Valeur en eau totale.	Élévation de température corrigée.	Chaleur dégagée rapportée à Na.
^{gr} 3,0280	883,7	2° 450	^{Cal} +109,73
3,4354	885,9	2,783	+110,15
2,8765	883,3	2,322	+109,45
	Moyenne.....		+109,77

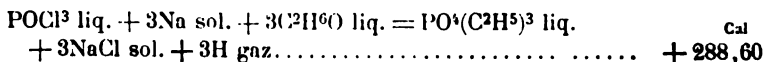
D'où



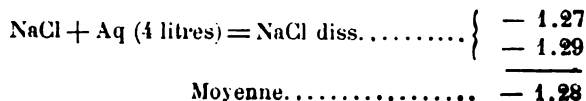
L'éther triéthylque est dissous dans environ 33 molécules d'alcool. Pour ramener l'état final à l'éther pur, j'ai déterminé la chaleur de dissolution de celui-ci dans l'alcool et j'ai trouvé :



Des nombres précédents on tire

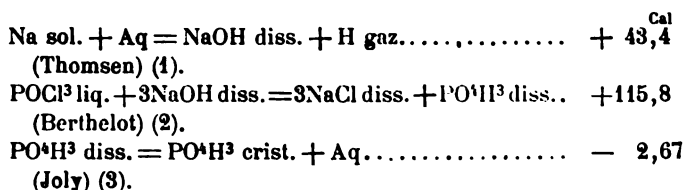


Le chlorure de sodium ainsi produit paraît amorphe. Sa dissolution m'a donné :



nombre très voisin de celui trouvé par M. Berthelot pour le chlorure de sodium cristallisé (— 1,10).

Pour calculer avec ces données la chaleur de formation du phosphate triéthylique à partir de l'acide cristallisé et de l'alcool, je m'appuierai en outre sur les nombres suivants déjà connus :



On trouve ainsi :



L'éthérification complète de l'acide phosphorique cristallisé par l'alcool éthylique correspond à une absorption de chaleur de 9^{cal}4, ou, pour un seul C²H⁵, en moyenne 3^{cal}1. Ce dernier nombre se rapproche de ceux obtenus dans la formation des éthers organiques, de l'acétate d'éthyle, par exemple, produit à partir de l'acide et de l'alcool avec absorption de chaleur (— 2^{cal}0).

Le procédé que j'ai employé dans ce cas spécial, l'action du chlorure d'acide sur l'alcool sodé, me paraît susceptible de généralisation. Il sera particulièrement utile lorsque l'éthérification et la saponification directes et à peu près complètes seront impossibles, et lorsque le chlorure d'acide réagira sur l'alcool ou bien trop lentement, ou bien d'une façon trop complexe.

N° 137. — Sur la composition de quelques graines oléagineuses (II); par M. Alex. HÉBERT.

Dans un précédent mémoire (4), nous avons exposé l'étude de diverses graines oléagineuses exotiques; depuis, nous avons continué ce travail par l'examen chimique de nouvelles graines; les deux premières espèces proviennent du Congo français d'où elles ont

(1) *Thermoch. Untersuch.*, t. 3, p. 228.

(2) *Mécanique chimique*, t. 1, p. 384 et 517.

(3) *Comptes rendus*, t. 100, p. 449.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 5 avril 1895. — Voir aussi *Comptes rendus*, t. 120, p. 200 et 374.

été rapportées par M. H. Lecomte; la dernière sorte de graines est originaire de la République de San Salvador; nous la devons à l'obligeance de M. Heim.

L'SANO OU UNGUEKO. — Ces graines, qui portent le nom d'I'Sano dans le pays Loango et de Ungueko chez les M'Pongoués, proviennent d'un grand arbre de la famille des Olacinales, dont le bois est assez dur et de couleur blanc-grisâtre, dont les feuilles sont alternes et que l'on a rencontré à Kétabi et près de Brazzaville. Les fruits consistent en une drupe de plus de 3 centimètres de longueur; le noyau est brunâtre, ovoïde, long de 2^{cm},7, large de 2^{cm},4; l'épaisseur des parois du noyau est de 1 millimètre environ. La graine est attachée au fond de la cavité et la remplit presque complètement; l'albumen est huileux, mais non amylicé. Le goût de l'amande rappelle un peu celui de la noisette; les noirs n'utilisent pas le fruit, mais les animaux en mangent volontiers.

Les graines décortiquées ont donné une proportion de 63 parties d'amande contre 37 parties d'écorce.

Analyse de l'écorce. — Les écorces des graines, moulues et tamisées, puis séchées à 100°, contenaient une proportion de 5,4 0/0 d'humidité. Leur composition immédiate était la suivante :

Cendres.....	0.92
Matières grasses.....	0.05
Matières azotées totales (Azote 0.55 0/0).....	3.44
Matières organiques	Matières azotées (Azote 0.02 0/0)... 0.12 Sucres réducteurs..... traces Sucres non réducteurs..... traces Gommes, tannins, acides végétaux, etc.. 0.16
solubles	
dans l'eau 0.28 0/0.	
Cellulose.....	56.80
Gommes hydrolysables, xylane et analogues.....	32.50
Autres principes (vasculose, etc.) par différence.....	6.13
	100.00

Les cendres renfermaient principalement des acides carbonique et sulfurique, des sels de fer, de chaux et de potasse et des traces de silice, de chlore, d'acide phosphorique, d'alumine, de magnésie et de soude.

Étude de l'amande. — Les amandes moulues et séchées à l'étuve contenaient 7,3 0/0 d'humidité.

La matière grasse a été extraite par la benzine; on l'a isolée par distillation du solvant et on l'a séchée.

Le rendement des amandes en huile est de 60 0/0 du poids des amandes sèches, soit 35 0/0 du poids des graines non décortiquées.

Analyse du tourteau. — Le résidu des amandes, après épuisement à la benzine, a donné la composition suivante à l'analyse :

Cendres	4.25	
Matières azotées totales (Azote 5.30 0/0)	33.12	
Matières organiques {	Matières azotées (Azote 1.47 0/0) .. 9.18	
solubles {	Sucres réducteurs	0.33
dans l'eau 15.28 0/0. {	Sucres non réducteurs	1.17
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc..	4.60
Cellulose	6.70	
Gommes hydrolysables, xylane et analogues	24.37	
Autres principes (vasculose, etc.) par différence	25.46	
	<u>100.00</u>	

Les matières minérales se composaient principalement d'acides carbonique et phosphorique, de sels de fer, d'aluminium, de magnésium et de potassium et en petite quantité de sulfates, de chlorures et de sels de chaux et de soude.

Le tourteau d'I'Sano est donc remarquable par sa très grande proportion de matières azotées, ce qui en ferait certainement une substance nutritive très propre à la nourriture du bétail.

Étude de la matière grasse. — La matière grasse extraite des graines d'I'Sano est liquide; elle n'est pas congelable, même par un froid de 15°, sa couleur est rougeâtre, sa saveur fade, son odeur rappelle un peu celle de la marée; elle est assez visqueuse et très siccativ, très peu soluble dans l'alcool à 90°; sa densité égale 0,973 à 23°, ses caractères chimiques sont les suivants :

Echauffement avec l'acide sulfurique monohydraté + 117°.

Avec l'acide azotique et le mercure. — Masse visqueuse, rougeâtre, boursouflée.

Avec la potasse (de densité 1,34) à froid. — Coloration jaune-brun.

— — — à chaud. — Savon brun foncé, mou.

Avec l'acide nitrique fumant. — D'abord zone brune, puis réaction très vive, masse charbonneuse.

Avec l'acide sulfurique. — Coloration noire, masse charbonneuse.

L'huile d'I'Sano, traitée par l'eau bouillante en présence de litharge, donne un emplâtre mou, devenant pâteux après quelque temps.

La matière grasse, après saponification par la soude alcoolique, puis décomposition des sels de sodium par l'acide sulfurique, a donné 86 0/0 d'acides gras liquides, bruns.

Les sels de plomb de ces acides sont entièrement solubles dans

l'éther; ils doivent donc se composer d'acides non saturés. Les précipitations fractionnées des sels de baryum ont permis de déterminer la présence de trois acides :

Un acide liquide jaune, possédant pour le brome une capacité d'absorption égale à celle de l'acide oléique et qui répond aux propriétés de ce dernier ;

Un acide liquide brun, très oxydable, possédant pour le brome une capacité d'absorption double de celle de l'acide oléique et correspondant à l'acide linoléique ;

Enfin un nouvel acide solide, blanc, se colorant immédiatement en rose au contact de l'air, très altérable, possédant pour le brome une capacité d'absorption double de celle de l'acide oléique et répondant à la formule $C^{14}H^{20}O^2$. Nous proposons de l'appeler *acide isanique* pour rappeler son origine. Son étude fait l'objet du mémoire suivant.

Ces divers acides se trouvent en proportion suivante dans le mélange :

	Environ.
Acide oléique.....	15 %
Acide linoléique.....	75
Acide isanique.....	10

Un dosage approximatif de glycérine exécuté sur les eaux-mères de la saponification en a indiqué une proportion de 12 à 13 0/0.

L'huile d'I'Sano pourrait donc être extraite industriellement avec avantage; on pourrait probablement l'employer aux mêmes usages que l'huile de lin, avec laquelle elle a beaucoup d'analogies.

MOHAMBAL. — Ces graines ressemblent singulièrement aux précédentes et présentent beaucoup de caractères analogues. Elles donnent une proportion de 65 parties d'amandes contre 35 parties d'écorces.

Analyse de l'écorce. — Les écorces moulues et tamisées contenaient 18,1 0/0 d'humidité; après dessiccation, elles avaient la composition suivante :

Cendres.....	0.80
Matières grasses.....	0.35
Matières azotées totales (Azote 0.73 0/0).....	4.56
Matières organiques solubles dans l'eau 0.96 0/0. {	
Matières azotées (Azote 0.09).....	0.56
Sucres réducteurs.....	traces
Sucres non réducteurs.....	traces
Gommes, tannins, acides végétaux, etc..	0.40
Cellulose.....	48.10
Gommes hydrolysables, xylane et analogues...	35.45
Autres principes (vasculose, etc.) par différence.....	10.34
	100.00

Les cendres renfermaient principalement des acides carbonique et sulfurique, des oxydes de fer, de calcium, de magnésium, de potassium.

Ces écorces, de même que celles des graines d'I'Sano, semblent peu susceptibles d'être utilisées.

Étude de l'amande. — Les amandes moulues et séchées à 100° ont donné 8,6 0/0 d'humidité.

Elle ont été épuisées par la benzine pour en extraire la matière grasse; on a isolé cette dernière par distillation de la benzine et on l'a séchée.

Le rendement des amandes en huile est de 12 0/0, soit 7,1 0/0 du poids des graines entières.

Analyse du tourteau. — Le résidu laissé par les amandes après épuisement à la benzine présentait la composition suivante :

Cendres	3.05
Matières azotées totales (Azote 3.12 0/0)	19.50
Matières organiques	{
solubles	{
dans l'eau 13.6 0/0.	{
	Matières azotées (Azote 1.22 0/0) .. 7.62
	Sucres réducteurs
	Sucres non réducteurs
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc..
Cellulose	0.60
	0.90
	4.48
Gommes hydrolysables, amidon, xylane, etc.	15.55
Autres principes (vasculose, etc.) par différence	43.33
	12.59
	100.00

Les cendres contenaient les acides carbonique, phosphorique et sulfurique, des sels de fer, d'alumine, de magnésie et de potasse et des traces de chlore et de sels de chaux et de soude.

Ce tourteau constitue une substance nutritive riche en azote et en amidon.

Étude de la matière grasse. — La matière grasse extraite des amandes de Mohamba est liquide, non congelable, même par un froid de 15°; sa couleur est jaune, son odeur nulle, sa saveur fade; elle est assez fluide, très peu soluble dans l'alcool à 90°; sa densité est de 0,915 à 23°; elle présente les caractères chimiques suivants :

Echauffement avec l'acide sulfurique monohydraté + 55°.

Avec l'acide azotique et le mercure. — Masse jaune, boursouflée, pâteuse après quelque temps.

Avec la potasse (de densité 1,34) à froid. — Coloration jaunâtre.

— — — à chaud. — Savon jaunâtre, mou.

Avec l'acide nitrique fumant. — Réaction très vive.

Avec l'acide sulfurique. — Coloration brun foncé.

L'huile de Mohamba, traitée par l'eau bouillante en présence de litharge, donna un emplâtre solide.

La matière grasse, après saponification par la soude alcoolique, puis décomposition des sels de sodium par l'acide sulfurique, a donné près de 90 0/0 d'acides gras liquides, bruns.

Les sels de plomb de ces acides sont entièrement solubles dans l'éther; ces acides doivent donc être non saturés. Après leur régénération des sels de plomb, ces acides, avec le temps, laissent déposer un acide gras blanc, soluble dans les alcalis, dans l'alcool et dans l'éther, et qui cristallise de ce dernier solvant en lames, fondant à 34-35°.

Cet acide solide présente pour le brome une capacité d'absorption sensiblement égale à celle de l'acide oléique; il semble donc appartenir à la série en $C^xH^{2x-2}O^2$; mais il ne correspond à aucun acide gras connu; nous en avons eu une trop faible quantité pour en faire l'étude détaillée.

Quant à l'acide liquide, jaune, qu'on a séparé de cet acide solide, nous l'avons caractérisé pour de l'acide oléique par sa capacité d'absorption pour le brome et par son traitement au nitrate acide de mercure qui nous a donné une petite quantité d'un acide solide fondant à 43-44°, point de fusion de l'acide élaïdique.

Enfin, un dosage approximatif de glycérine, exécuté sur les eaux-mères de la saponification, en a indiqué une proportion de 9 0/0 environ.

ACEITUNO. — Cette graine provient d'une plante originaire des environs de Gatira (San-Salvador) et qui n'est autre que l'olivier sauvage de l'Amérique centrale. D'après les déterminations de M. Hein, c'est une espèce du genre *Simaruba*, du groupe des *Simarubées* (Rutacées).

Le fruit est, en général, formé d'une seule drupe comestible, d'un goût astringent et sucré à la fois. Il renferme une graine, à gros cotylédons plans-convexes, à courte radicule supère, riches en huile et servant dans le pays d'origine à la fabrication du savon.

Les graines décortiquées ont donné une proportion de 36 parties d'amandes contre 64 d'écorces.

À la dessiccation, les écorces ont accusé une quantité de 14,3 0/0 d'humidité et les amandes une quantité de 5 0/0.

Ces dernières pilées et séchées, puis épuisées par la benzine, ont donné un tourteau assez azoté, d'un goût très amer, ne contenant pas d'amidon, mais renfermant en assez grande proportion du tannin et du glucose; ce dernier a été caractérisé par son osazone

qu'on a préparée en traitant l'extrait aqueux du tourteau par l'acétate de phénylhydrazine.

La benzine, qui a servi à épuiser les amandes, a été distillée; elle a laissé comme résidu une matière grasse solide, jaunâtre, fondant à 30°.

Cette graisse, saponifiée par la soude alcoolique, a fourni une proportion de plus de 90 0/0 d'acides gras, solides, blancs, fondant à 48-49°, et composés d'un mélange d'acides solides et d'acides liquides.

La proportion des acides gras saturés et non saturés a été déterminée en les transformant en sels de plomb qu'on a épuisés par l'éther dissolvant seulement les sels plombiques des acides non saturés; les acides ainsi séparés ont été régénérés par l'acide chlorhydrique; on a trouvé :

	Eviron.
Acides gras saturés.....	50 %
Acides gras non saturés.....	50

Les acides saturés fondaient à 54-55°. Pour voir s'ils étaient composés de plusieurs acides différents, nous avons opéré trois précipitations fractionnées par le chlorure de baryum; on a ainsi obtenu trois portions dont on a régénéré les acides gras par l'acide chlorhydrique; ces corps fondaient aux températures suivantes :

1 ^{re} précipitation.....	58-59°
2 ^e —	44°
3 ^e —	38°

Enfin, les acides non saturés qui étaient liquides, ont laissé déposer après quelque temps un acide solide blanc, fondant à 44-45° et qui pourrait bien être formé d'un peu d'acides saturés entraînés.

Nous comptons, d'ailleurs, poursuivre l'étude des graines d'Aceituno, concurremment avec M. Heim, qui en fera l'examen botanique, aussitôt que nous aurons une plus grande quantité de ces graines.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 138. — Sur un nouvel acide gras, non saturé, l'acide isanique; par M. Alex. HÉBERT.

Dans le mémoire précédent, nous avons signalé dans les graines oléagineuses d'I'Sano ou d'Ungucko du Congo français la présence d'un nouvel acide gras qui est contenu dans l'huile de ces graines dans la proportion de 10 0/0 environ.

Ce corps, pour lequel nous proposons le nom d'*acide isanique*, a été isolé de la façon suivante :

L'huile d'I'Sano a été saponifiée par la soude alcoolique et les savons obtenus ont été décomposés par l'acide chlorhydrique. Les acides gras surnageants ont été décantés, puis dissous dans l'ammoniaque très étendue. C'est cette solution qui a été soumise aux précipitations fractionnées par le chlorure de baryum; on a effectué dix de ces précipitations : les deux premières ont donné presque uniquement un acide solide; les trois suivantes ont donné un mélange d'acides solides et liquides; enfin les cinq dernières n'ont guère donné que des acides liquides.

Les sels barytiques décomposés par l'acide chlorhydrique et agités avec de l'éther de pétrole ont abandonné à ce dernier les acides gras à l'état libre.

L'acide gras solide obtenu a été essoré à la trompe et lavé à l'alcool étendu pour enlever les acides liquides qu'il peut retenir; enfin on l'a fait cristalliser dans l'éther.

Il se présente en magnifiques cristaux, feuilletés, fondant à 41°, très solubles dans l'alcool fort, dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'acétone, l'alcool méthylique, l'éther de pétrole. Ce corps est soluble dans les alcalis en formant des sels qu'on peut faire cristalliser.

Ce nouvel acide possède une odeur spéciale qu'il communique du reste à la graine d'I'Sano elle-même. Il est d'une altérabilité extrême; sitôt qu'il est exposé au contact de l'air pendant un temps même très court, il prend une couleur rose qui devient de plus en plus foncée, en même temps qu'il absorbe de l'oxygène; la lumière semble également intervenir dans cette altération. On peut le séparer à nouveau de cette partie oxydée rose en le traitant par l'éther dissolvant seulement l'acide et laissant presque toute la matière colorante.

Les sels de cet acide (sels de potassium, d'ammonium, de plomb, de baryum, d'argent) possèdent également une très grande altérabilité, ce qui rend les analyses particulièrement difficiles et ce qui cause l'inexactitude relative des résultats obtenus.

L'analyse élémentaire de l'acide nous a donné les chiffres ci-dessous :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrogène.....	8.99	9.68	9.36	9.18
Carbone.....	76.96	76.21	76.37	76.97
Oxygène (par diff.).....	14.05	14.11	14.27	13.85

On trouve par le calcul pour les formules :

	$C^{14}H^{30}O^2$.	$C^{16}H^{30}O^2$.
Hydrogène.....	9.09	9.40
Carbone.....	76.36	76.92
Oxygène.....	14.55	13.68

Les dosages de la base dans les sels d'argent et de baryum ont donné :

Ag 0/0.....	31.05	
	Calculé pour	
	$C^{14}H^{30}O^2Ag$.	$C^{16}H^{30}O^2Ag$.
Ag 0/0.....	33.02	31.67
Ba 0/0.....	24.40	
	Calculé pour	
	$(C^{14}H^{30}O^2)^2Ba$.	$(C^{16}H^{30}O^2)^2Ba$.
Ba 0/0.....	23.82	22.71

Ce nouvel acide semble donc se rattacher à la série peu connue des acides de formule générale $C^nH^{2n-8}O^2$; et dans le cas étudié, n serait égal à 14.

Le poids moléculaire du corps a d'ailleurs été déterminé par la méthode cryoscopique de M. Raoult sur une solution benzénique; on a trouvé pour cette valeur le nombre 217, se rapprochant sensiblement de 220, poids moléculaire se rapportant à la formule $C^{14}H^{30}O^2$.

Pour vérifier encore cette formule, nous avons voulu transformer cet acide gras en son composé complet $C^nH^{2n}O^2$ qu'on pouvait espérer identifier avec un acide gras connu. Nous avons effectué l'hydrogénation par l'acide iodhydrique en tube scellé à 200° suivant la méthode employée avec succès par M. Arnaud (1) pour l'hydrogénation des acides tartrique et stéaroléique, mais nous n'avons eu de cette façon que des produits de décomposition très avancée, résines, goudrons, etc., et des traces d'un acide gras liquide.

Nous avons cherché également à vérifier la formule générale de notre acide en le traitant par le brome; la capacité d'absorption du nouvel acide pour ce corps correspond sensiblement à deux molécules.

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1000.

Les composés bromés ou chlorés préparés par action directe sont liquides, sirupeux, non cristallisables, se décomposent rapidement par la chaleur, lentement à froid en perdant des acides bromhydrique ou chlorhydrique. Il est d'ailleurs probable que nous n'avions pas là affaire au corps saturé, le brome ou le chlore ne devant se fixer que sur une partie des atomes manquants et donnant les dérivés :



et



Nous avons également recherché si notre acide gras ne s'isomérisait pas sous l'influence de certains agents à la façon de l'acide oléique et nous l'avons soumis en solution ou à l'état solide à l'action prolongée du soleil ou du nitrate acide de mercure. Dans tous les cas, nous sommes retombés sur l'acide primitif.

L'acide isanique est peu ou pas entraînable par la vapeur d'eau; il distille dans le vide en se décomposant partiellement; son pouvoir rotatoire est nul; nous avons préparé divers sels qui possédaient les propriétés suivantes :

Le sel d'ammonium est soluble dans l'eau, d'où il peut cristalliser en magnifiques paillettes nacrées, très altérables et se colorant immédiatement en rose, puis en bleu au contact de l'air.

Le sel de baryum est une poudre blanche soluble à chaud dans le chloroforme et l'alcool d'où il se dépose à froid en cristaux microscopiques se colorant en rose à l'air;

Le sel d'argent constitue une poudre blanche amorphe, très altérable au contact de l'air et de la lumière;

Enfin le sel de plomb est également une poudre blanche amorphe soluble dans l'éther, à la façon des sels de plomb des acides gras non saturés.

L'acide isanique se transforme donc par oxydation en une matière colorante rouge très solide, soluble dans l'acide sulfurique d'où elle est reprécipitée par l'eau. Faut-il voir dans ces propriétés l'indication d'un processus de formation des matières colorantes végétales? Bien qu'en traitant notre acide par la poudre de zinc au rouge, nous n'ayons pu déceler la formation d'aucun corps à noyau aromatique, la question mérite d'être étudiée à fond et nous mettra peut-être sur la voie de la production de produits naturels aussi nombreux qu'importants; nous poursuivrons donc l'étude de cette matière colorante.

Nous devons en terminant remercier M. Lecomte, qui nous a procuré les premières graines d'I'Sano dont nous avons isolé l'acide

nouveau, et M. Arnaud, qui a mis à notre disposition un autre lot de graines et qui nous a ainsi permis de continuer notre étude.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 139. — Sur le parabenzoyltoluène; par M. Paul BOURCET.

Le groupe benzoyle peut s'unir au toluène et former les benzoyltoluènes. Comme, en partant du toluène, on peut obtenir aisément l'alcool et l'aldéhyde benzylique, ainsi que le diphénylméthane, le triphénylméthane et le triphénylcarbinol, j'ai pensé qu'en partant du benzoyltoluène je pourrais obtenir des produits ne différant des précédents que par l'introduction du radical benzoyle dans leur molécule, et mon but a été de rechercher quelles modifications le groupe benzoyle amènerait dans les composés du toluène.

Préparation du parabenzoyltoluène $C^6H^5CO-C^6H^4CH^3$.

Le point de départ de ces recherches a été le parabenzoyltoluène. Bien des procédés ont été décrits pour la préparation de ce composé, je ne citerai que pour mémoire ceux de Kollaritz et Metz (*Ber.*, t. 6, p. 538), de Plascuda et Zuicke (*Ber.*, t. 7, p. 982), de Radziszewski (*Ber.*, t. 6, p. 810), de Grugarevie (*Ber.*, t. 6, p. 243), de Thörner (*Ann.*, t. 189, p. 81), car ils ne permettent d'obtenir que des mélanges de benzoyltoluènes isomériques, difficiles à séparer et à purifier et avec des rendements assez faibles. En employant la méthode de MM. Friedel et Crafts consistant à faire réagir le chlorure de benzoyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, on obtient facilement le parabenzoyltoluène bien pur et en assez grande quantité. Ce procédé a été décrit par MM. Ador, Rillet, Elbs [*Journ. f. prakt. Ch.* (27), t. 12, p. 2299] et par M. Flajet (*Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 290), je l'ai modifié de la façon suivante :

Dans un ballon spacieux j'introduis 1 kilogramme de toluène et 50 grammes de chlorure d'aluminium, puis, peu à peu, j'y laisse couler 100 grammes de chlorure de benzoyle. Le grand excès de toluène que j'emploie sert à éviter la formation de produits visqueux, verdâtres dont l'élimination est très difficile. Lorsque la réaction, très vive au début, semble s'être arrêtée, on la termine en portant quelques minutes le toluène à l'ébullition; il se dégage durant cette réaction la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Lorsque ce dégagement cesse, on laisse refroidir et on traite le contenu du

ballon par un grand excès d'eau pour détruire le chlorure d'aluminium et le chlorure de benzoyle en excès. Le toluène contenant le benzoyltoluène formé surnage, coloré en rouge pâle.

On le décante, on le lave avec une solution de carbonate de sodium faible pour éliminer l'acide benzoïque provenant de la décomposition du chlorure de benzoyle, on le filtre, on le dessèche sur du chlorure de calcium, puis on distille de façon à obtenir 700 grammes de toluène.

Le résidu abandonné à l'évaporation laisse déposer le benzoyltoluène sous forme de cristaux souillés par un liquide visqueux et rougeâtre qu'on essore à la trompe. De ce liquide on peut encore obtenir de nouveaux cristaux par évaporation. Pour les purifier, on les lave avec un peu d'éther de pétrole froid dans lequel ils sont peu solubles, alors que la matière rouge s'y dissout facilement. Puis on les fait cristalliser, soit dans l'éther de pétrole bouillant, soit par évaporation de leur solution dans l'éther alcoolisé. On peut, avec ce dernier dissolvant, obtenir de magnifiques cristaux monocliniques de 5 à 6 centimètres de long. Quant aux eaux-mères, lorsqu'elles refusent de cristalliser, elles ne contiennent guère que du métabenzoyltoluène. L'opération ainsi conduite donne d'excellents rendements, jusqu'à 92 0/0 de la théorie.

Bromure de parabenzoylebenzyle $C^6H^5CO-C^6H^4CH^3Br$.

Si à une molécule de parabenzoyletoluène chauffée au bain d'huile à 150°, on ajoute une molécule de brome, il se dégage une molécule d'acide bromhydrique et on obtient une masse visqueuse qui, débarrassée de l'acide bromhydrique qu'elle contient par plusieurs lavages à l'eau distillée froide, se sépare de ses solutions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, la ligroïne et le toluène sous forme de cristaux parfaitement blancs, monocliniques, faiblement biréfringents et fusibles à 96°,6.

Dosage du brôme.

Matière.....	0,218 ^{gr}
AgBr.....	0,146

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}OBr$.
Br	28.44	29.09

Ce dosage prouvant que j'avais ainsi obtenu un produit monobromé, restait à savoir où le brome s'était fixé. Quelques grammes

de ce dérivé bromé ayant été oxydés à la température du bain-marie par le permanganate de potasse en solution alcaline, j'ai obtenu de l'acide parabenzoylbenzoïque qui, purifié en passant par son sel de baryum fondit à 194-195°. On doit donc attribuer au bromure de parabenzoylbenzyle la formule :



Alcool parabenzoylbenzylique $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}^6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}.$

25 grammes de bromure de parabenzoylbenzyle furent traités à l'ébullition dans un appareil à reflux par deux litres d'une solution de carbonate de potasse à 2 0/0. Au bout de six heures de chauffe, la majeure partie du produit bromé ayant disparu, je filtre, je réduis la solution filtrée au tiers de son volume primitif par évaporation au bain-marie et par refroidissement de la liqueur il se dépose un corps cristallisé.

Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, il se présente sous la forme de lamelles nacrées, penniformes, rappelant l'acide borique par l'éclat et le toucher et formées de cristaux monocliniques.

Combustion.

Matière.....	0,210 ^{gr}
H ² O.....	0,102
CO ²	0,615

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2.$
H.....	5.32	5.60
C.....	79.147	79.20

C'est donc bien l'alcool benzoylbenzylique que j'ai obtenu de cette matière; du reste, je décris ci-dessous son éther acétique. Il fond à + 48°,3, il est assez soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acétone.

Éther acétique de l'alcool parabenzoylbenzylique
 $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}^6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3.$

Pour obtenir l'éther acétique de l'alcool benzoylbenzylique, j'ai traité à l'ébullition le bromure de parabenzoylbenzyle par un grand excès d'une solution d'acétate de potasse à 3 0/0 dans un appareil à reflux.

Après six heures d'ébullition, j'ai séparé le produit bromé non attaqué par filtration, puis la solution filtrée fut évaporée presque à sec au bain-marie. Le résidu traité par l'éther abandonna à ce dissolvant un corps blanc cristallisé en fines aiguilles fusibles à $+ 36^{\circ}$.

Combustion.

Matière.....	0,310 ^{gr}
H ² O.....	0,158
CO ²	0,853

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ² .
H.....	5.60	5.50
C.....	75.03	75.50

L'éther acétique de l'alcool benzoylbenzyle est très soluble dans l'eau chaude, un peu moins dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme. Chauffé, il fond et distille en se décomposant.

Parabenzoyldiphénylméthane C⁶H⁵CO-C⁶H⁴-CH²-C⁶H⁵.

J'ai obtenu ce corps en traitant le bromure de parabenzoylbenzyle par le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

On introduit dans un ballon 25 grammes de bromure de parabenzoylbenzyle dissous dans 250 grammes de benzène cristallisable, puis on ajoute, en deux fois, 15 grammes de chlorure d'aluminium à la solution portée à l'ébullition. Il se dégage la quantité théorique d'acide bromhydrique et la réaction est terminée lorsque le vase taré contenant de l'eau, dans lequel on recueille l'acide n'augmente plus de poids. Le contenu du ballon est alors traité par un excès d'eau, le benzène surnage, coloré en jaune par le produit formé qu'il tient en dissolution ; il est décanté, desséché et distillé de façon à obtenir 200 grammes de benzène. Le résidu abandonné à l'évaporation spontanée donne de petits cristaux rougeâtres, baignés dans un liquide visqueux brun dont on les sépare en les essorant sur une plaque poreuse. Dans plusieurs opérations j'ai obtenu, par évaporation de la solution benzénique, une masse visqueuse qui refuse de cristalliser. Il suffit, dans ce cas, de la dissoudre dans la quantité juste nécessaire de chloroforme chaud ; à cette solution on ajoute dix fois son volume d'alcool chaud et, par refroidissement, on obtient des cristaux qu'on purifie par de nombreuses cristallisations dans le benzène et l'acide acétique. Ils ne contiennent

plus de brome; traités par la chaux au rouge, ils n'ont pas donné de bromure de calcium.

Combustion.

Matière.....	0 ^{gr} ,210
H ² O.....	0,114
CO ²	0,676

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O.
H.....	6.20	5.80
C.....	87.70	88.20

Le p.-benzoyldiphénylméthane est un corps blanc, cristallisant dans le système orthorhombique, fusible à 157°. Il est très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'acide acétique bouillant. Il est peu soluble dans l'acide acétique froid, l'alcool, l'éther, l'acétone, et à peu près insoluble dans la ligroïne.

Bibromure de parabenzoylebenzylidène C⁶H⁵CO.C⁶H⁴CHBr².

J'ai préparé ce corps en laissant tomber goutte à goutte du brome dans du parabenzoyletoluène chauffé au bain d'huile vers 170°. Pour 24 grammes de parabenzoyletoluène, j'ai employé 35 grammes de brome, un peu plus que la quantité théorique, une petite partie du brome étant entraînée par l'acide bromhydrique qui se dégage. La réaction terminée, il reste dans le ballon où s'est effectuée l'opération une matière solide, cristalline, légèrement grisâtre, qui, dissoute dans l'alcool bouillant, cristallise, par refroidissement, en fins cristaux blancs monocliniques, fusibles à 86°,8, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.

Dosage du brome.

Matière.....	0 ^{gr} ,251
AgBr.....	0,270

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ OBr ² .
Br.....	45.56	45.58

On obtient donc bien dans ces conditions un produit dibromé. Oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline, il donne, comme le bromure de parabenzoylebenzyle, de l'acide parabenzoylebenzoïque, ce qui conduit à assigner à ce corps la formule



Aldéhyde parabenzoylbenzylique $C^6H^5CO-C^6H^4CHO$.

Saponifié par l'eau, le bibromure de parabenzoylbenzylidène donne l'aldéhyde parabenzoylbenzylique. Pour réaliser cette transformation, j'ai chauffé à 180° au bain d'huile des tubes scellés contenant chacun 100 grammes d'eau 1 gramme de carbonate de chaux pur et 1 gramme de bibromure de parabenzoylbenzylidène. Le carbonate de chaux a pour but d'absorber l'acide bromhydrique à mesure qu'il se produit, de cette manière on a moins à craindre la formation de produits de condensation. Après dix heures de chauffe, les tubes abandonnés à un refroidissement très lent contenaient un grand nombre de cristaux. Ils furent ouverts et leur contenu, ayant été porté à l'ébullition, fut filtré pour séparer le carbonate de chaux et le bibromure non attaqué. La solution filtrée donna, par refroidissement, des cristaux qui, purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, se présentèrent sous forme de cristaux mame-lonnés qui forment, par leur réunion des lamelles nacrées, blanches, fusibles à $64^{\circ},2$ et constituant l'aldéhyde benzoylbenzylique.

Combustion.

Matière.....	$0,109$
H^2O	$0,045$
CO^2	$0,317$

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{10}O^4$.
H.....	4.58	4.07
C.....	79.30	80.00

L'aldéhyde parabenzoylbenzylique en solution aqueuse, traitée par le bisulfite de sodium, donne une combinaison cristalline. Très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'aldéhyde parabenzoylbenzoïque est insoluble dans la ligroïne, le benzène, le toluène. Chauffée, elle fond, puis se volatilise en se décomposant en grande partie.

Parabenzoyltriphénylméthane $C^6H^5CO-C^6H^4-CH<\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix}$.

J'ai préparé ce corps en employant le même procédé qui m'a permis d'obtenir le parabenzoyldiphénylméthane. 50 grammes de bibromure de parabenzoylbenzylidène en solution dans 500 grammes de benzène sont traités à l'ébullition par 30 grammes de chlorure d'aluminium ajoutés en plusieurs fois. Il se dégage la quantité

théorique d'acide bromhydrique et la réaction est terminée lorsque ce dégagement cesse.

Après traitement par l'eau du produit ainsi obtenu, le benzène fortement coloré en jaune qui se sépare est décanté, desséché et distillé de façon à obtenir 350 grammes de benzène. Le résidu évaporé à l'air libre fournit de petits cristaux rougeâtres qu'on essore sur une plaque poreuse et qu'on purifie assez difficilement par de nombreuses cristallisations dans le benzène ou l'acide acétique bouillant.

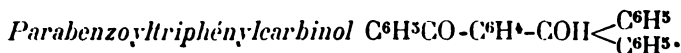
Combustion.

Matière.....	0,215 ^{gr}
H ² O.....	0,108
CO ²	0,671

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁵ O.
H.....	5.84	5.74
C.....	89.30	89.66

Le parabenzoyltriphénylméthane est en petits cristaux orthorhombiques bien blancs, devenant légèrement rougeâtres à l'air. Il fond à 164°, il est soluble dans l'acide acétique chaud, le chloroforme, le benzène, et il est peu soluble dans l'éther, l'alcool et la ligroïne.



Je prépare ce corps en partant du parabenzoyltriphénylméthane dissous préalablement dans l'acide acétique cristallisable et que j'oxyde par l'acide chromique également en solution acétique. Le parabenzoyltriphénylméthane étant chauffé au bain-marie, j'y ajoute peu à peu de l'acide chromique : la coloration verte de l'acétate de sesquioxyde de chrome apparaît, ce qui indique qu'il y a bien oxydation. Lorsque la teinte de l'acide chromique persiste, j'étends la liqueur d'eau distillée en excès ; il se sépare un corps blanc que j'essore à la trompe. Pour en enlever les dernières traces de sels de chrome, que des lavages prolongés à l'eau bouillante ne parviennent pas à éliminer, je le redissous dans l'acide acétique bouillant et je le précipite par l'eau plusieurs fois de suite, puis je le redissous finalement dans la quantité juste nécessaire d'acide acétique cristallisable bouillant. Par refroidissement de cette solution, le parabenzoyltriphénylcarbinol se dépose sous forme de beaux cristaux monocliniques, incolores d'abord et devenant peu à peu

blancs à l'air. Il fond à 158°, il est soluble en toutes proportions dans le chloroforme, le benzène, l'acide acétique cristallisable bouillant. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et la ligroïne.

Combustion.

Matière.....	0,226 ^{gr}
CO ²	0,113
H ² O.....	0,709

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² .
H.....	5.50	5.40
C.....	85.40	85.70

Conclusions. — En résumé, dans ce travail, que je continue d'ailleurs, j'ai obtenu et étudié les dérivés suivants du parabenzoyletoluène : le bromure de parabenzoylebenzyle, le bibromure de parabenzoylebenzylidène, l'alcool parabenzoylebenzylique et l'éther acétique de cet alcool, l'aldéhyde parabenzoylebenzylique, le parabenzoylediphénylméthane, le parabenzoyletriphénylméthane et le parabenzoyletriphénylcarbinol. J'ai, en outre, obtenu les dérivés nitrés du parabenzoyletriphénylcarbinol et leurs produits de réduction, ils feront l'objet d'une note ultérieure.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à M. Boutroux, doyen de la Faculté des sciences, qui a bien voulu m'ouvrir son laboratoire, à M. Chudeau, chargé du cours de minéralogie, qui a vérifié toutes les formes cristallines que j'annonce au cours de ce travail, et à M. Genvresse qui m'a donné l'idée de ce travail et m'a aidé de ses bienveillants conseils.

(Travail fait au laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Besançon.)

N° 140. — Sur la différence entre les éthers et les sels, à propos de la constitution des fuchsines. Réponse à M. Tortelli; par M. A. ROSENSTIEHL.

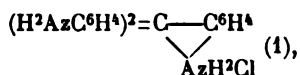
Il est admis que les sels en solution aqueuse réagissent facilement avec les réactifs des acides dont ils renferment le radical, tandis que les éthers ne se prêtent pas à cette double décomposition. L'éther méthylsulfurique ne précipite pas par les sels de baryte à la manière des sulfates métalliques.

Cette absence de réaction dans le cas des éthers est le principal

caractère chimique qui permette jusqu'ici de distinguer un éther d'un sel.

Je vais montrer, dans ce qui suit, que ce caractère est tout ce qu'il y a de plus incertain ; et ceci à propos de la constitution des fuchsines et d'un travail de M. Tortelli sur ce sujet.

Deux formules sont en présence ; la première, représentée par



nous montre l'élément électronégatif soudé à l'azote de l'un des trois groupes AzH^2 de la molécule.

L'autre $(\text{H}^2\text{AzC}^6\text{H}^4)^3 \equiv \text{C}-\text{Cl}$, admet que l'atome Cl est uni au carbone méthanique.

D'après la première formule, les fuchsines sont des sels ; d'après la seconde, ce sont des éthers.

M. Tortelli (2) se base sur la facilité avec laquelle les fuchsines réagissent en dissolution aqueuse avec les réactifs des acides dont le radical fait partie de leur molécule, pour se rallier à la première formule et déclarer que les fuchsines sont des sels.

A la dissolution du chlorhydrate de rosaniline il ajoute du nitrate d'argent, et il obtient le chlorure d'argent en quantité théorique. Il opère de même avec le sulfate, qu'il précipite par le chlorure de baryum. Il obtient la quantité calculée de sulfate de baryte.

En constatant ces résultats nets, l'auteur conclut qu'il est légitime d'affirmer que les fuchsines sont des sels.

Il est clair, d'après ce qui vient d'être dit, que si M. Tortelli, au lieu d'obtenir la double décomposition si nette qu'il constate, eût obtenu une réaction nulle ou incomplète, il eût conclu, au contraire, que les fuchsines sont des éthers.

Cette dernière conclusion eût été tout aussi peu justifiée que l'est celle à laquelle il donne la préférence.

Si le travail de M. Tortelli perd, par cette démonstration, de sa valeur doctrinale, il n'en garde pas moins celle qu'il doit aux soins avec lesquels il est exécuté (3). En étendant ses expériences aux fuchsines les plus variées, l'auteur a acquis le droit de généraliser, et il a démontré que pour doser l'élément électro-négatif qui se trouve dans la molécule de ces composés, on peut se passer d'opé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 342 et 426.

(2) *Gazz. chim. ital.*, 1895, t. 25, 2^e p.; *D. ch. G.*, t. 26, p. 1702-1704.

(3) La plupart des expériences de M. Tortelli sont faites en présence d'un

rer par voie de combustion : on peut employer les méthodes usitées pour les matières minérales, ce qui est une simplification.

Je vais montrer, en m'appuyant sur des faits connus, qu'il y a des éthers qui subissent la double décomposition comme les sels, et qu'il y a des sels qui s'y refusent à la manière des éthers, et qu'en conséquence, on ne saurait distinguer un éther d'un sel en se basant sur ce seul caractère.

1° L'iodure de sodium et l'iodure de méthyle sont, le premier un sel, le second un éther bien caractérisés.

Il est vrai que la solution aqueuse du premier précipitera instantanément avec une dissolution de nitrate d'argent ; tandis que cette réaction n'aura pas lieu avec l'iodure de méthyle. Dans ces deux cas, qui sont extrêmes, il sera aisé, à l'aide du nitrate d'argent, de différencier l'éther du sel.

Mais il faut ajouter que, dans le cas de l'iodure de méthyle, il y a un obstacle mécanique qui empêche la réaction de s'accomplir : c'est son insolubilité dans l'eau. Les deux corps en présence forment deux couches séparées ; en faisant disparaître l'obstacle par l'addition d'alcool, qui est un dissolvant commun, on verra l'iodure d'argent se former assez rapidement.

Ecartons cependant cet exemple parce que le milieu alcoolique est hors des données de la question. Nous ne devons envisager ici que les réactions qui s'effectuent en présence de l'eau seule. L'iodure de méthyle étant agité avec une solution aqueuse de nitrate d'argent, on voit la couche aqueuse se troubler presque instantanément et le précipité d'iodure d'argent se séparer lentement (1). C'est une double décomposition qui se produit comme avec l'iodure de sodium, avec cette différence que la solution saline la subit instantanément, tandis que l'iodure de méthyle exige du temps.

Avec le bromure d'éthyle, la réaction s'effectue plus vite ; enfin, avec le triphénylchlorométhane $(C^6H^5)_3C-Cl$ (2), elle s'effectue

excès d'acide ou d'alcool, ce qui facilite la précipitation. Il cite cependant un cas où il a employé le nitrate d'argent à froid et sans acidifier.

C'est le cas du violet cristallisé ou chlorhydrate d'hexaméthylrosaniline.

Je n'ai pas réussi à obtenir un précipité de chlorure d'argent dans ces conditions.

Le liquide laiteux passe à travers les papiers à filtrer les plus perfectionnés, sans rien y laisser, même au bout de trois jours. Le précipité reste en suspension et ne tombe qu'à la suite d'addition d'alcool. Au point de vue des conclusions de ce travail, ce fait est sans importance.

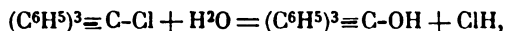
(1) Voir la note n° 141, p. 457.

(2) HÉMILIAN, *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 1207. — FRIEDEL et CRAFTS, *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 4, p. 501. — E. et O. FISCHER, *Liebig's Annalen*, t. 194, p. 257.

pour ainsi dire sans retard, à la manière des sels ; et cependant, ce corps est un éther bien caractérisé.

Il faut ajouter que si, dans les trois cas que je viens de citer, on a pu observer, à l'aide du nitrate d'argent, la réaction caractéristique des chlorures et des iodures, c'est à la condition expresse que les éthers aient au préalable été hydrolysés, et la rapidité de la double décomposition est en relation avec la vitesse avec laquelle l'eau agit à froid sur l'éther pour le décomposer en acide et en alcool.

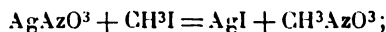
La triphénylchlorhydrine, par exemple, étant décomposée par l'eau, en triphénylcarbinol et en acide chlorhydrique



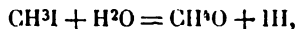
c'est l'acide chlorhydrique mis en liberté qui entre en double décomposition avec le nitrate d'argent.

Dans les trois cas qui viennent d'être cités, la présence du nitrate d'argent dans l'eau, au sein de laquelle s'accomplissent ces transformations, accélère singulièrement les réactions.

Si l'eau seule hydrolyse, en quarante heures, à peine les six millièmes de la quantité d'iodure de méthyle qui s'y trouve dissous, en présence du nitrate d'argent, la réaction est à peu près totale en quinze heures, et déjà en vingt-cinq minutes, plus de la moitié d'iodure de méthyle se trouve hydrolysé (1). Il ne se forme pas, ainsi qu'on pourrait le croire, du nitrate de méthyle et de l'iodure d'argent ; mais de l'acide nitrique libre dont le dosage par alcalimétrie est sensiblement d'accord avec celui de l'iode à l'état d'iodure d'argent. Cette formation quantitative d'acide prouve que l'iodure d'argent n'est pas le résultat de la double décomposition entre le sel et l'éther ; ce n'est pas (tout au moins comme réaction principale)



mais il y a deux réactions qui se succèdent :



il y a d'abord formation d'acide iodhydrique par hydrolyse préalable de l'éther.

2° S'il y a des éthers qui réagissent à la manière des sels, il y a des sels qui réagissent aussi lentement que des éthers. En 1863 (2),

(1) Voir la note : *Sur l'hydrolyse de l'iodure de méthyle*, n° 142, p. 904.

(2) SCHEURER-KESTNER, *Bull. Soc. chim.*, 1863, p. 313 et 344; *Ann. Chim.*

M. Scheurer-Kestner, en analysant deux acétochlorures de fer découverts par lui, observa que leur solution aqueuse ne précipite pas immédiatement par le nitrate d'argent : cette précipitation exige le concours du temps pour être complète ; cas comparable à ceux du bromure d'éthyle et de l'iodure de méthyle. Récemment (1), en étudiant les iodo-méthylates dérivés du triphénylméthane triamidé et méthylé, j'ai constaté que « le nitrate d'argent ne produit dans la solution aqueuse qu'une précipitation incomplète. Mais la double décomposition caractéristique des iodures a lieu dans un milieu acidifié par l'acide nitrique ».

Ce fait s'observe encore mieux quand on fait agir l'oxyde d'argent sur la dissolution de ces iodométhylates, dans le but de préparer les bases ammoniées correspondantes.

La réaction, rapide au début, se ralentit à la fin. Pour constater son achèvement, on filtre de temps en temps quelques gouttes du liquide, on acidifie par l'acide nitrique, on ajoute le nitrate d'argent et l'on chauffe légèrement. Si tout l'iode est enlevé, le liquide reste limpide ; mais si la réaction est inachevée, la chaleur provoque la précipitation d'iodure d'argent.

Voici donc un cas, où l'on a en présence un iodure soluble et du nitrate d'argent, sans que la double décomposition caractéristique des iodures se produise. Il faut chauffer pour qu'elle ait lieu.

3° Dans les deux exemples que je viens de citer, se trouve le cas d'un chlorure métallique en présence d'un acide organique, puis celui d'un iodure à base organique.

Enfin voici un sel, ou plutôt une série de sels totalement minéraux qui n'obéissent plus aux lois de Berthollet. Ce sont les sulfates de chrome sur lesquels M. Recoura (2) appelle l'attention depuis plusieurs années.

De l'alun de chrome est chauffé à 90° pendant quelques heures, puis à 110°. Sur les 24 molécules d'eau qu'il renferme, il en perd 16.

Le sulfate double qui reste est soluble dans l'eau, mais ne précipite plus par le chlorure de baryum ni par les réactifs du chrome. Sa dissolution cependant n'est pas stable ; au bout de quelque temps

Phys., 3^e série, t. 68, p. 475. « Le dichlorotétracétate ferrique, traité par l'azotate d'argent, fournit du dinitrotétracétate ferrique ; la décomposition est lente ; le chlorure d'argent se dépose peu à peu au sein de la liqueur maintenue à la température de 50° ; au bout de douze heures elle est complète. »

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 554-558.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 7, p. 200 ; t. 9, p. 586.

(si l'on fait bouillir en 30'), on constate dans la liqueur la présence de sulfates précipitables, et peu à peu, la transformation est totale : l'acide sulfurique est complètement précipitable et l'alun de chrome primitif s'est reconstitué. C'est l'exemple le plus parfait d'un sel qui, en perdant de l'eau par l'action de la chaleur, possède en solution aqueuse cette propriété qu'autrefois on accordait aux seuls éthers, ce que Gerhardt énonce ainsi (1) :

« Chaque éther composé correspond à un acide et à un alcool, tout comme un sel correspond à un acide et à une base... Généralement les éthers composés ne présentent pas, dans les circonstances ordinaires, les réactions propres aux acides dont ils renferment les radicaux.

« Ainsi, l'éther méthylsulfurique ne précipite pas par les sels de baryte à la manière des sulfates métalliques. »

Les sulfates de chrome de M. Recoura se comportent comme l'éther méthylsulfurique vis-à-vis de l'eau et du réactif des sulfates.

4° La double décomposition lente ou retardée n'est donc plus un caractère distinctif des éthers, pas plus que la double décomposition rapide n'est caractéristique des sels seuls ; puisqu'il y a des sels qui réagissent plus lentement que les éthers et qu'il y a des éthers qui agissent avec une rapidité qui les rapprochent des sels.

Tout au plus pourrait-on dire que la double décomposition rapide est l'exception chez les éthers, et la double décomposition retardée est l'exception chez les sels. Mais sans doute, cette proposition n'est-elle vraie que dans l'état actuel, et le rapport pourrait bien s'invertir dans la suite.

5° Mais si le caractère qui jusqu'à présent a été considéré comme distinctif disparaît, à quoi peut-on reconnaître, au point de vue chimique, si un corps est un sel ou un éther ?

On le reconnaît à son origine d'où découle sa constitution.

Les éthers et les sels possèdent un caractère commun qui les rapproche : dans les deux classes de corps un acide se trouve saturé, partiellement ou en totalité.

Mais ils se distinguent par la nature du corps par lequel s'opère la saturation.

Si l'acide est saturé par un *alcool*, le corps résultant est un *éther* ; s'il est saturé par un *oxyde métallique* ou par une *base azotée*, c'est un *sel*.

(1) GERHARDT, *Chimie organique*, t. 4, p. 684.

Dans l'éther, le radical électro-négatif est uni à un atome de carbone ; dans le sel il est relié au métal ou à l'azote.

Si c'est un élément halogène, l'union est directe ; si c'est un radical oxygéné, il est uni par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène.

6° Il résulte de l'étude qui précède que les expériences de M. Tortelli n'ont pas pu résoudre la question de savoir si les fuchsines sont des éthers ou des sels ; et cela tout à fait indépendamment du résultat de ces expériences. Que les fuchsines subissent aisément la double décomposition avec les réactifs des acides dont les radicaux font partie de leur molécule, ou qu'elles se refusent à cette double décomposition plus ou moins, la conclusion reste également nulle : le radical électro-positif, dans les deux cas, peut être uni à l'azote ou au carbone, le corps peut être un sel, il peut être un éther, c'est ce que nous venons de démontrer.

7° Il se dégage de cette étude encore une autre conclusion : elle est relative au rôle de l'hydrolyse dans les phénomènes qui viennent d'être étudiés.

On a vu que les éthers ne réagissent avec les réactifs des acides dont ils renferment les radicaux qu'après s'être hydrolysés.

L'hydrolyse préalable est donc indubitablement nécessaire pour que la double décomposition puisse avoir lieu avec les éthers.

En est-il de même pour les sels ?

Le travail actuel n'en donne pas directement la preuve.

Mais nous pouvons constater que les sels à double décomposition lente se transforment en sels précipitables, sous l'influence des mêmes agents qui provoquent l'hydrolyse des éthers, savoir : l'eau, le temps, la chaleur.

Et chez les sulfates de chrome, nous constatons encore que la transformation du sulfate précipitable en sulfate non précipitable par les sels de baryte se fait par départ d'une partie de l'eau combinée.

Cette formation a lieu par élimination d'eau, réaction comparable à celle qui se produit quand il y a formation d'éther au moyen d'un alcool ou d'un acide.

En constatant ces faits, on est tenté de conclure que les sels qui, en solution aqueuse, obéissent instantanément aux lois de Berthollet, sont des sels à hydrolyse rapide, et que ceux qui y obéissent lentement sont des sels à hydrolyse lente.

Ce serait encore une conclusion prématurée.

L'hydrolyse peut être lente quand le corps est en présence d'eau seule : c'est le cas de l'iodure de méthyle ; mais dès que le réactif intervient, la double décomposition rapide qui a été constatée

montre que l'hydrolyse s'est singulièrement accélérée, puisqu'elle précède l'action du réactif. L'instantanéité de la réaction ne permet pas non plus de conclure à la complète hydrolyse : c'est ce que je vais montrer dans une prochaine note.

Une fuchsine dissoute dans l'eau se comporte comme si elle s'y trouvait en deux états : une fraction étant hydrolysée en carbinol et en acide, une autre à l'état intact.

En résumé, on démontre dans cette note :

1° Que la facilité avec laquelle la solution aqueuse d'un sel précipite avec les réactifs de l'acide dont il renferme le radical ne permet pas de le distinguer d'un éther, contrairement à ce qui est admis ;

2° Qu'il y a des éthers qui, en solution aqueuse, réagissent avec une rapidité comparable à celle que l'on constate pour les solutions salines ;

3° Qu'il y a des sels qui réagissent aussi lentement que les éthers. Tels sont les acétochlorures ferriques de M. Scheurer-Kestner ; les iodométhylates du triamidotriphénylméthane et de ses dérivés, les sulfates de chrome de M. Recoura ;

4° Il y a donc un caractère chimique considéré comme distinctif entre sels et éthers, qui disparaît ;

5° Qu'avec les éthers, la double décomposition, selon les lois de Berthollet, est précédée de l'hydrolyse ;

6° Qu'avec les sels à double décomposition lente, cette réaction a lieu sous l'influence des agents hydratants ;

7° Que pour les sels, les choses se passent comme si l'hydrolyse préalable était nécessaire pour que la double décomposition fût possible.

N° 141. — Sur le cyanhydrate de rosaniline de Hugo Müller, réponse à M. Tortelli ; par M. A. ROSENSTIEHL.

M. Tortelli (1) a préparé quelques sels doubles de mercure et de rosaniline. Entre autres, il a obtenu un cyanure double qui est coloré ; en décomposant ce dernier par l'hydrogène sulfuré, le mercure se trouve éliminé de la dissolution aqueuse, qui reste colorée, et dépose par concentration des croûtes cristallines à reflets mordorés, qui sont sans doute un cyanhydrate de rosaniline. Toutefois l'auteur n'a pas pu le purifier ; car en essayant de

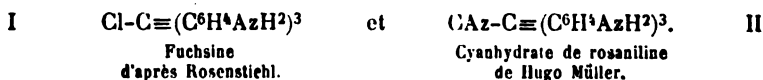
(1) TORTELLI, *Gazz. chim. ital.*, 1895, t. 20, fasc. II ; *D. ch. G.*, t. 23, p. 1705.

le redissoudre, ce composé se décolore, se transformant en acéto-nitrile du triamidotriphénylcarbinol; la preuve analytique n'a donc pas pu être donnée de la formation du cyanhydrate de rosaniline. Admettons néanmoins que l'auteur ait réellement obtenu ce corps; car ce qui paraît certain, d'après ses expériences, c'est que la rosaniline se colore au contact de l'acide cyanhydrique, et ce fait en lui-même est intéressant, et vient se ranger à côté de celui observé par M. Prud'homme (1), que l'acide carbonique forme avec la rosaniline un carbonate soluble et coloré.

Ce dernier sel n'a pas été analysé non plus, mais néanmoins il reste toujours le fait de la coloration de la rosaniline par les acides les plus faibles, tels que l'acide cyanhydrique, qui comme l'on sait est déplacé même par l'acide carbonique.

Ces faits sont suffisamment intéressants par eux-mêmes et l'auteur aurait pu, semble-t-il, les publier simplement. Mais il y ajoute des commentaires sur la constitution des fuchsines.

1° Il rappelle notamment le cyanhydrate de Hugo Müller (2), qui est incolore, insoluble dans l'eau, stable en présence des alcalis et l'analogue le plus complet de la leucaniline; tandis que, dit-il, la fuchsine est colorée, soluble dans l'eau, facilement décomposée par les alcalis, et il compare les deux formules :



Ces formules très semblables, fait-il observer, feraient croire à une analogie de constitution, qui devrait se retrouver dans les propriétés; or celles-ci sont si différentes qu'il faut absolument rejeter la première formule, pour la fuchsine, et adopter celles de MM. E. et O. Fischer, qui est, comme l'on sait :



2° L'auteur reprenant ainsi pour lui une réflexion déjà faite par MM. E. Fischer et Jennings (3), et à laquelle j'ai répondu en son temps (4), je vais, pour ne pas me répéter, reprendre la question à un autre point de vue.

(1) PRUD'HOMME, *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 218.

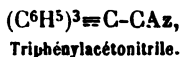
(2) HUGO MÜLLER, *Zeit. f. Ch.*, 1866, p. 2.

(3) E. FISCHER et JENNINGS, *D. ch. G.*, t. 26, p. 2221.

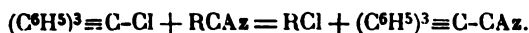
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 838.

M. Tortelli trouve que la ressemblance entre les formules I et II est telle que les propriétés des deux corps devraient être en conséquence semblables, ce qu'elles ne sont pas.

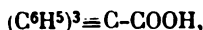
Ce qu'il y a de plus étrange dans cet argument de MM. E. Fischer et Jennings et répété par M. Tortelli, c'est que ce sont précisément ces auteurs qui ont donné la preuve que le cyanhydrate de Hugo Müller n'est plus un dérivé du triphénylméthane. En effet, en enlevant à ce composé les trois groupes AzH^2 , par la méthode de Gattermann, ils l'ont transformé en



que l'un d'eux, M. E. Fischer, avait obtenu auparavant en collaboration avec M. O. Fischer (1), en traitant la triphénylchlorhydrine par le cyanure de mercure

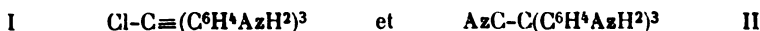


Or ce dernier, par les agents hydratants, a été transformé par eux en acide triphénylacétique



ce qui en établit la constitution et prouve que le cyanure de Hugo Müller est un dérivé du *triphényléthane* et non plus du triphénylméthane.

Cette différence de constitution ressort nettement dans les formules I et II et est complètement d'accord avec les propriétés des deux corps.



Dans le premier, l'opposition de fonctions entre le chlore et les groupes amidés est bien celle qui caractérise les corps colorés dérivés du phénylméthane ; dans le second, au contraire, le groupe $\text{AzC}-\text{C}\equiv$ fait appartenir le corps à une série homologue supérieure

dérivée du carbure $\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$, qui n'a que peu de chose de commun

avec le carbure $\text{H}-\text{C}\equiv(\text{C}^6\text{H}^5)^3$, générateur de tant de matières colorantes.

3° Un fait remarquable, c'est l'extrême stabilité du cyanure de Müller ; cela résulte déjà des essais publiés par MM. E. Fischer et

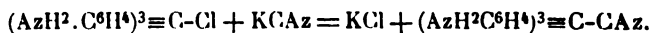
(1) E. et O. FISCHER, *Liebigs Annalen*, t. 194, p. 280.

Jennings; ils sont confirmés par ce que M. Ch. Friedel a bien voulu en dire à la séance de la Société chimique du 12 juin dernier : ni les alcalis caustiques, ni l'acide chlorhydrique sous pression ne transforment le nitrile amidé en acide triamidotriphénylacétique.

Ce n'est que quand le corps est désamidé qu'il se prête aux métamorphoses voulues, mais seulement avec de mauvais rendements.

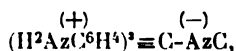
Cette stabilité se retrouve dans l'observation de M. Tortelli, que son cyanhydrate coloré se transforme en triamidotriphénylacetonitrile, qui ressort ainsi comme la forme la plus stable des isomères possibles.

4° Ces isomères, au nombre de deux, sont la conséquence du caractère binaire du cyanogène, formé par l'union de deux élément polyatomiques C et Az. En agissant sur la fuchsine, le cyanogène peut se présenter, soit par l'atome de carbone, soit par l'atome d'azote : Dans le premier cas on a :



Acétonitrile dérivé du triphényl-
éthane (subst. incolore).

Si la liaison a lieu par l'azote, on tombe sur un pseudonitrile

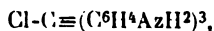


forme instable de la classe des carbylamines de M. A. Gautier.

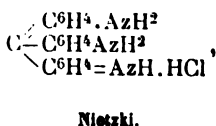
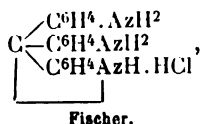
Le radical AzC étant soudé par l'azote, le corps reste un dérivé du triphénylméthane et le groupe AzC fonctionne avec les propriétés électro-négatives du cyanogène vis-à-vis des groupes $(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)$, ce qui assure la coloration de la combinaison : corps qui pourrait bien être le cyanhydrate obtenu par M. Tortelli.

5° Tout cela est logique et on a de la peine à se rendre compte comment l'auteur a pu terminer son travail en concluant :

« Si l'on examine quelle est la formule de constitution des fuchsines, et spécialement de la parafuchsine, qui rend le mieux compte des faits constatés, on voit clairement qu'il faut exclure la formule proposée par Rosenstiehl



tandis que les formules de

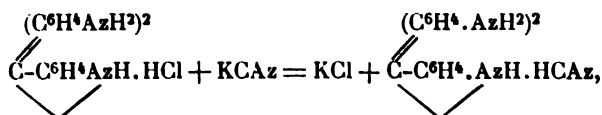


sont en parfait accord avec les réactions trouvées. Elles montrent que les fuchsines sont des sels, et expliquent l'isomérisie qui existe entre l'hydrocyanpararosanine incolore et le cyanhydrate de rosaniline coloré. »

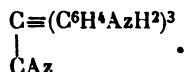
6° Il est à remarquer que M. Tortelli ne dit pas en quoi ces deux dernières formules s'accordent mieux avec les faits que la première.

Je vais montrer qu'il eût été en effet difficile de donner cette explication.

On s'en rend aisément compte en écrivant la réaction par laquelle il faut représenter la formation du triamidotriphénylacétonitrile, en partant de la formule de la fuchsine de MM. E. et O. Fischer, soit de celle de M. Nietzki.



corps intermédiaire qui, par une transposition moléculaire devient



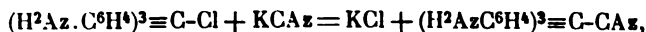
Pour arriver à ce composé, il faut :

1° se figurer que la liaison $\text{C}-\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}$ qui relie l'azote de l'amine au carbone du méthane se trouve rompue ;

2° Que le groupe AzH^2 se trouve reconstitué, l'azote qui était au début quintivalent, cesse d'être saturé, et fonctionne désormais comme élément trivalent ;

3° Le carbone du cyanogène, d'abord uni à l'azote dans un dérivé d'ammonium, se détache de cet atome pour se fixer sur le carbone méthanique, dont il sature la quatrième valence.

Tout cela est inutilement compliqué et ne fait que mieux ressortir la simplicité de la formule rejetée par M. Tortelli



dans laquelle on voit la double décomposition s'accomplir sans transpositions.

L'on conçoit qu'il soit plus prudent pour un partisan de la formule Fischer et Nietzki, de s'abstenir d'entrer dans ces détails.

Car on arrive à ce résultat : de faire ressortir les défauts de la formule que l'on veut soutenir, et de faire valoir les qualités de celle que l'on veut combattre.

N° 142. — Sur l'hydrolyse de l'iodure de méthyle ;
par **M. A. ROSENSTIEHL.**

Voici les données numériques sur l'hydrolyse de l'iodure de méthyle qui ont servi de base dans la note précédente *Sur la différence entre les éthers et les sels*.

Dans 160 centimètres cubes d'eau distillée, on a fait dissoudre 1 centimètre cube d'iodure de méthyle, soit 2^{gr},18. La quantité d'eau est suffisante pour la dissolution totale. On ajoute alors du nitrate d'argent en cristaux (2^{gr},87), quantité qui excède de 1 dixième celle nécessaire à la précipitation totale de l'iode. L'iodure d'argent commence à se séparer aussitôt, et le liquide devient acide.

Au bout du temps voulu, on filtre et on pèse l'iodure d'argent. Dans le liquide filtré, qui est limpide pendant un instant, mais qui se trouble aussitôt par la continuelle séparation de AgI, on verse du chlorure de sodium pur, pour éliminer l'argent, puis on dose l'acide libre, par alcalimétrie.

Les résultats déduits de ce dernier dosage sont constamment un peu plus faibles que ceux obtenus par la pesée de l'iodure d'argent.

On peut imaginer plusieurs causes de cette divergence ; mais comme elle n'est pas de nature à modifier les conclusions du travail, je ne m'y arrêterai pas.

Le tableau suivant résume les résultats.

Rapidité de l'hydrolyse de l'iodure de méthyle en solution aqueuse en présence du nitrate d'argent.

durée.	CH ₃ I d'après le dosage d'iode.	CH ₃ I d'après le dosage alcalimétrique.
25 minutes.....	gr 1,023	gr »
1 h. 15 m.....	»	1,28
14 heures.....	2,06	1,80
21 —	2,06	1,97
43 —	2,10	2,01
4 heures.....	2,02	1,79
8 —	2,11	2,01 (théorie 2.18)

On constate que la décomposition est rapide au début et qu'elle se ralentit vers la fin, ce qui est conforme aux lois de l'hydrolyse, d'après lesquelles la quantité d'éther hydrolysée dans l'unité de temps est proportionnelle à la quantité d'éther non décomposé.

Les essais sont faits en deux séries :

Dans la deuxième, le maximum a été atteint en huit heures, tandis que, dans la première, il a fallu quarante-trois heures pour arriver au même résultat. On peut attribuer cette accélération à la température qui a atteint 25° lors des essais de la deuxième série, alors qu'elle n'a été que de 16° pour la première.

Dans l'eau pure, en l'absence de nitrate d'argent, la réaction est considérablement plus lente.

En quarante-trois heures, sur 2^{rr},18 contenus dans 160 centimètres cubes d'eau, il ne s'est hydrolysé que 0^{rr},014 d'iodure de méthyle, tandis qu'en présence du nitrate d'argent, dans le même temps et toutes choses égales d'ailleurs, il s'en est décomposé 2^{rr},1, soit 96 0/0 de la théorie.

Ces résultats sont obtenus à la température ambiante du laboratoire. En hiver, cette action est notablement plus lente.

Elle a été de 0^{rr},038 en vingt jours et de 0^{rr},037 en quatorze jours.

L'iodure de méthyle est, d'après cela, un des éthers les plus stables en solution aqueuse.

**N° 143. — Préparation du menthène et du menthol tertiaire;
par MM. L. MASSON et A. REYCHLER.**

Une étude publiée par l'un de nous dans ce Bulletin (1), nous a indiqué la voie à suivre pour passer facilement du chorure de menthyle au menthène et de celui-ci au menthol tertiaire.

Le menthol (secondaire) qui nous a servi de point de départ avait $[\alpha]_D = -50^{\circ},3$ en solution alcoolique à 18,5 0/0. Pour le transformer en chlorure de menthyle, nous l'avons ajouté par petites portions à du perchlorure de phosphore pris en léger excès et recouvert d'éther de pétrole rectifié. La réaction a eu lieu à froid et ne s'est achevée qu'au bout de quelques heures. En versant ensuite la solution pétrolique dans beaucoup d'eau, lavant à l'eau et au carbonate de soude, et abandonnant à l'évaporation spontanée, nous avons obtenu (de 100 gr. de menthol) 120 grammes de chlorure de menthyle encore plus ou moins mélangé des parties

(1) Année 1896, p. 935.

les moins volatiles du dissolvant. Nous nous sommes abstenus de rectifier le produit, voulant le préserver de toute transposition due à l'influence d'une température élevée.

Bien que le menthol, formulé comme alcool secondaire, renferme trois atomes de carbone asymétriques, le chlorure de menthyle résultant de l'action du perchlorure de phosphore est optiquement inactif. Cette circonstance, jointe aux faits signalés par M. Kondakow dans une publication récente (1), constitue un argument en faveur de la nature tertiaire du dérivé chloré. L'absence de pouvoir rotatoire s'expliquerait alors par l'absence de carbone asymétrique (2), et l'action du perchlorure consisterait en un enlèvement d'eau suivi d'une fixation d'acide chlorhydrique.

Il faut avouer, cependant, que cette interprétation n'est pas d'accord avec certains résultats obtenus par M. Berkenheim (3). En chauffant du chlorure de menthyle inactif avec de l'acétate de potassium en solution acétique, pendant vingt heures à 150°, cet auteur a obtenu par une réaction incomplète du menthène lévogyre et un reste de chlorure de menthyle également lévogyre. Ce chlorure actif soumis au même traitement a fourni cette fois du menthène dextrogyre. — D'après ces constatations, le chlorure de menthyle brut serait de nature secondaire et constituerait un mélange racémique de deux variétés actives. L'enlèvement d'acide chlorhydrique ne porterait d'abord que sur la variété droite avec production de menthène gauche. — Signalons toutefois que d'après M. Wagner (4), le chlorure de menthyle attaqué par l'aniline fournit directement du menthène droit (5) en quantité presque théorique.

Préparation du menthène. — Le chlorure de menthyle provenant de 100 grammes de menthol a été versé dans une solution chaude de 75 grammes de potasse caustique dans 315 grammes de phénol. Après avoir maintenu pendant une douzaine de minutes une température de 150°, nous avons distillé jusqu'à ce que la température de la masse se fût élevée à 200°. Nous avons recueilli du menthène fortement chargé de phénol et renfermant encore une petite quantité de produit chloré. Par des lavages à la potasse et

(1) *D. ch. G.*, t. 28, p. 1618.

(2) Dans le menthol tertiaire, et dans le chlorure correspondant, nous ne voyons pas de carbone asymétrique, mais des isoméries *cis-trans* sont possibles.

(3) *Bericht*, t. 25, p. 686.

(4) *Ibid.*, t. 27, p. 1639.

(5) $\alpha_D = +24^\circ, 5$.

une rectification sur sodium métallique, nous avons obtenu 60 grammes de menthène, bouillant de 160 à 166° (therm. non corr.), et marquant une densité de 0,811 à 20°. Ce menthène est remarquable par une rotation gauche extrêmement forte :

$$[\alpha]_D = -48^{\circ},5.$$

Action de l'acide trichloracétique sur le menthène. — L'hydrocarbure recueilli a été additionné de 150 grammes d'acide trichloracétique, et le mélange a été chauffé pendant une demi-heure à 70-90°. Après une nuit de contact, le titrage d'une partie aliquote du mélange nous a fait trouver 102^{gr},7 d'acide rémanent. 47^{gr},3 avaient donc été fixés, soit environ les deux tiers de 1 molécule (par mol. de menthène).

Le produit, débarrassé de l'acide libre par des lavages à l'eau et au carbonate de sodium, a été saponifié en solution alcoolique par 80 grammes de potasse caustique. Versant ensuite le tout dans de l'eau et extrayant par l'éther de pétrole le menthène rémanent et le menthol produit, nous avons obtenu le mélange qui a servi à l'étude suivante.

Nous avons commencé par nous débarrasser de la majeure partie du dissolvant par une distillation poussée jusqu'à la température de 110°. La suite du fractionnement a été opérée sous pression réduite :

	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS.
Fraction n° 1.....	< 70°	100-30 ^{mm}	8 ^{gr} 4,6
— n° 2.....	70- 80	30-27	3
— n° 3.....	80- 95	27-25	7,8
— n° 4.....	95-102	25-23	1,2
— n° 5.....	102-110	23	41
— n° 6.....	"	"	Faible résidu jaunâtre.

La *fraction n° 5* est de beaucoup la plus importante. Elle équivaut aux deux tiers du menthol correspondant à nos 60 grammes de menthène.

L'analyse organique indiquant une teneur en carbone un peu trop forte (77,77 O/0), et la matière manifestant d'ailleurs une légère rotation droite (tandis que le menthol tertiaire était prévu inactif), nous avons procédé à un nouveau fractionnement :

	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	POIDS.
Fraction n° 5 a)	85-102.5	22-23 mm	5r 4,5
— n° 5 b)	102,5-105	22 mm	34

La fraction 5 b renfermait :

	Trouvé.	Théorie.
C 0/0	76.77	76.92
H	12.91	12.82

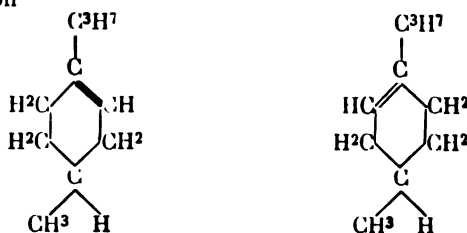
Elle constituait un liquide incolore, un peu huileux, de densité 0,8999 à 22°. A cette même température, l'indice de réfraction fut trouvé $n = 1,45979$, d'où le pouvoir réfringent moléculaire 47,45. Ce chiffre indique l'absence d'une double liaison dans la molécule.

La substance est absolument dénuée de pouvoir rotatoire. M. von Baeyer (1) a obtenu le menthol tertiaire par un autre procédé et lui assigne le point d'ébullition 97 à 101° sous 20 millimètres de pression.

Pour établir la nature tertiaire de notre produit, nous avons appliqué la méthode de Menshutkin. Nous avons chauffé dans le même bain, à la température de 150°, du menthol ordinaire et du menthol tertiaire additionnés respectivement d'un équivalent d'acide acétique pur (pour usage cryoscopique). Après une heure de contact, l'éthérisation du menthol avait atteint 12,5 0/0, et celle de son isomère tertiaire, 2 0/0 seulement.

Ce qui précède se rapporte à notre n° 5. Les autres fractions n'ont été examinées que d'une manière superficielle. Le n° 1 est de l'éther de pétrole.

Le n° 3, remarquable par une abondance relative, renferme surtout du menthène *dextrogyre* : $\alpha_D = 44^{\circ},2$ (en solution alcoolique à 26 0/0). L'acide trichloracétique, après s'être combiné au menthène initial, peut en avoir quitté une partie avec déplacement de la double liaison



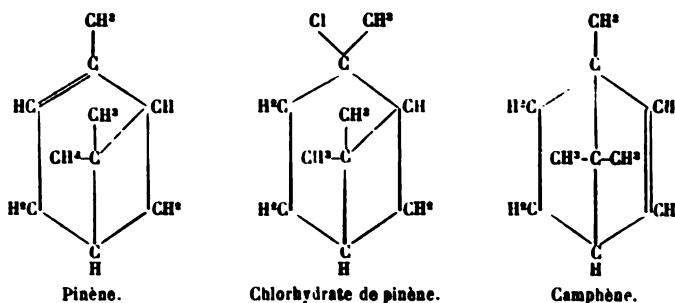
(1) *Berichte*, t. 26, p 2270.

On pourrait également supposer que notre menthène initial ait renfermé une certaine quantité de menthène droit, lequel aurait été respecté par l'acide trichloracétique. Quoi qu'il en soit, l'étude de ce menthène droit mériterait d'être reprise d'une manière plus approfondie.

N° 144. — Rectification ; par M. A. REYCHLER.

Dans une publication antérieure (1) j'ai essayé de déduire de la formule attribuée au pinène par MM. Wagner et von Baeyer, la structure du chlorhydrate de pinène, du camphène et du bornéol. En me préoccupant trop exclusivement des constatations qui avaient fait l'objet de mon travail personnel, j'ai négligé de tenir compte d'une circonstance extrêmement importante, notamment de la fonction alcool-secondaire du bornéol. D'après mes formules, provisoirement adoptées, on comprend au besoin que l'oxydation du bornéol puisse donner du camphre, mais on voit moins bien que la réduction du camphre doit donner du bornéol. On ne voit pas non plus pourquoi le changement de structure résultant de la transformation de l'anneau tétracarboné en un anneau pentacarboné (déplacement de l'un des points d'attache du *pont*) se ferait entre le bornéol et le camphre, alors que le camphène, le bornéol et le camphre appartiennent manifestement à une même famille, et que le saut, le grand changement dans les propriétés, se produit entre le chlorhydrate de pinène et le camphène.

Je crois donc devoir modifier mon interprétation de la manière suivante :



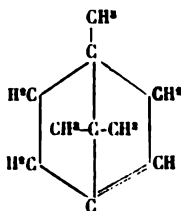
La dernière permutation exige le déplacement du *pont* et le glissement d'un atome d'hydrogène. Cette transformation [profonde de

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 365.

la molécule peut se faire dans le sens indiqué, mais le retour du camphène au pinène n'a pas encore été réalisé.

Le camphène ayant dès lors la formule qui lui est attribuée dans le système de M. Bredt, la genèse du bornéol, de l'isobornéol et du camphre n'offre plus aucune difficulté d'interprétation.

De la formule du camphre, d'après M. Bredt, on a déduit pour le pinène la constitution



Cette formule est peu admissible, attendu que, pour permettre le passage au camphène et au camphre, elle devrait donner, par fixation de HCl, un chlorure secondaire, alors que la formation d'un chlorure tertiaire est bien plus dans les probabilités.

N° 145. — Note sur les produits de condensation de l'aldéhyde isovalérianique; par M. A. REYCHLER.

Dans la dernière livraison des *Berichte*, je trouve le résumé d'un travail de M. L. Kohn (1) sur l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'aldéhyde isovalérianique. Comme je viens de consacrer une couple de semaines à l'étude d'une réaction très semblable, je m'empresse de publier les résultats obtenus.

En 1875, MM. F. Gaess et C. Hell (2) ont provoqué la condensation de l'isovaléraldéhyde en chauffant cette substance avec du carbonate de potassium sec et finement pulvérisé. Par de très nombreux fractionnements, ces messieurs ont isolé comme produit principal (100 gr. en partant de 600 gr. d'aldéhyde) le corps $C^{10}H^{18}O$, bouillant de 185 à 195°.

J'ai repris le même mode opératoire; mais, tandis que MM. Gaess et Hell rectifiaient sous pression atmosphérique, j'ai fractionné dans le vide. En évitant ainsi l'altération des produits sous l'influence d'une température élevée, j'ai obtenu comme substance principale, non pas le corps $C^{10}H^{18}O$, mais un polymère $C^{10}H^{30}O_2$, bouillant vers 140 à 150° sous la pression de 20 millimètres.

(1) *D. ch. G.*, t. 29, Ref. 507; *Mon. f. Ch.*, t. 17, p. 126.

(2) *Berichte*, t. 8, p. 369.

Voici maintenant le détail des opérations :

175 grammes d'aldéhyde isovalérianique ont été chauffés à l'ébullition pendant trois à quatre heures avec une certaine quantité de carbonate de potassium sec. Distillant ensuite tout ce qui passait en deçà de 170° (thermomètre dans le liquide), j'ai récupéré la majeure partie de l'aldéhyde non transformée. Celle-ci a été soumise à nouveau au même procédé de condensation.

J'ai dissous ensuite dans l'éther de pétrole tous les produits condensés, afin de pouvoir écarter par filtration le carbonate de potassium. La solution pétrolique a été distillée : jusqu'à 140° sous pression atmosphérique et, à partir de là, dans le vide. Par deux fractionnements (sous une pression de 25 à 20 millim.), j'ai séparé les fractions suivantes :

	TEMPÉRATURE.	POIDS.
Fraction n° 1.....	$< 110^{\circ}$	3,4
— n° 2.....	110-121	10,6
— n° 3.....	121-132	9,7
— n° 4.....	132-142	6,3
— n° 5.....	142-148	42,9
— n° 6.....	148-157	8,2
— n° 7.....	"	25,2 (résidus)

En rectifiant sous pression atmosphérique les *fractions 1, 2, 3 et 4*, j'ai constaté que leur distillation se compliquait d'une décomposition. Il a fallu de nombreux fractionnements pour donner aux différents produits quelque stabilité. Encore la fraction 180-200°, pouvant renfermer le produit $C^{10}H^{18}O$, n'était-elle guère abondante (5^{er}, 7).

Les *fractions 5 et 6*, redistillées sous une pression de 20 millimètres, ont fourni :

α , de 136 à 140°	7 ^{er}
β , de 140 à 145°	27,6
γ , de 145 à 152°	12,5

L'étude approfondie des fractions β et γ a conduit à la formule $C^{10}H^{20}O^2$.

En effet, l'analyse élémentaire a donné :

	Substance β .	Substance γ .	Théorie pour $C^{10}H^{20}O^2$.
C 0/0.....	69.85	69.81	69.77
H.....	11.81	11.87	11.88

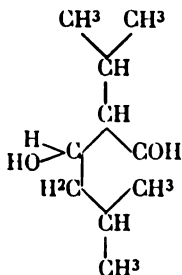
L'examen cryoscopique en solution acétique a conduit, pour les deux fractions, au même poids moléculaire : 161 (au lieu de 172).

A la température de 22°, la densité des substances β et γ a été trouvée respectivement 0,8962 et 0,8985. Leur indice de réfraction, à cette même température, est 1,42995 et 1,43166; d'où les pouvoirs réfringents moléculaires 49,57 et 49,62.

La substance β possède à 15° la densité 0,900; d'où le volume moléculaire $\frac{M}{d} = 191$. Calculant le volume moléculaire d'après le système de M. J. Traube (1), je trouve 194,8, en tenant compte d'un oxygène d'hydroxyle, d'un oxygène de carbonyle, et supposant d'ailleurs que la molécule ne renferme ni double liaison ni formation annulaire.

Le pouvoir réfringent moléculaire, calculé dans la même hypothèse, est 49,76, chiffre très rapproché de ceux que nous avons trouvés expérimentalement.

Il semble donc que le produit principal résultant de la condensation de l'aldéhyde isovalérianique, dans nos conditions d'expérience, doive être formulé comme un aldol, de la manière suivante :



Une pareille substance offrirait le plus grand intérêt, parce qu'elle appartiendrait au groupe du citronellal et établirait une transition entre l'aldéhyde valérianique et le groupe des terpènes.

Malheureusement, je n'ai point réussi à bien caractériser la substance comme étant une aldéhyde. Elle réduit, il est vrai, une solution aqueuse (ou mieux aqueuse-alcoolique) de nitrate d'argent ammoniacal, mais seulement après addition d'alcali caustique. Or, dans ces conditions, l'alcool éthylique suffit pour produire le miroir métallique.

J'ai essayé d'obtenir l'oxime, mais sans succès. La phénylhydrazine ne conduit pas à un meilleur résultat et, sous ce rapport,

(1) *Berichte*, t. 28, p. 2722.

notre substance $C^{10}H^{10}O^2$ diffère de l'isovaléroïne de M. Klinger (1), bouillant à 89-95° sous 12 millimètres de pression et formulée sur le type de la benzoïne.

En attendant que tous ces essais aient été répétés sur une plus grande échelle, la formule-aldol me paraît bien douteuse. D'autre part, la formule-valéroïne se trouve réservée à une autre substance, et une formule à anneau tétraméthylénique (par double condensation aldolique) cadrerait moins bien avec les propriétés physiques indiquées plus haut.

Ayant préparé moi-même l'aldéhyde valérianique destinée aux essais dont il vient d'être rendu compte, j'ai pu constater qu'une partie des produits résultant de l'action du mélange chromique sur l'alcool amylique ordinaire avait un point d'ébullition supérieur à 135°. Espérant retrouver dans ces résidus de fabrication l'un ou l'autre des produits de condensation déjà signalés, j'ai fait des rectifications dans le vide et obtenu une fraction très abondante bouillant de 125 à 148°. Par une dernière rectification, j'ai isolé 12 grammes d'une substance passant de 137 à 141° (sous 20 millim. de pression) et répondant à la formule $C^{15}H^{12}O^2$.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie.
C 0/0	73.20	73.77
H	13.11	13.11

Densité à 22°..... 0,835

n (à 22°) = 1,42289, d'où le pouvoir réfringent moléculaire observé 74,39 (calculé 74,40).

Cette substance constitue probablement l'éther amylidène-diamylique $C^4H^9-CH<\begin{smallmatrix} O-C^5H^{11} \\ O-C^5H^{11} \end{smallmatrix}$, déjà étudié par M. Alsberg (2) et signalé comme ayant le point d'ébullition 240 à 255° et la densité 0,849 à 7°.

N° 146. — Sur le dosage du manganèse en présence de l'acide phosphorique ; par M. G. VIARD.

Hannay (*Chem. News.*, t. 36), Beilstein et Jawein (*D. ch. G.*, t. 12), ont publié presque à la même époque un procédé de dosage du manganèse consistant à projeter par petites portions du chlorate

(1) *Berichte*, t. 24, p. 1271.

(2) GIESSEN, RICKER, *Jahresbericht*, 1864, p. 486.

de potasse dans la solution de manganèse très fortement nitrique et chauffée vers 100°. Le manganèse se précipite à l'état de peroxyde que l'on lave, calcine et pèse. Plusieurs savants, notamment Hampe et Reinhardt ont étudié cette méthode et précisé les conditions de son emploi, mais leur attention ne semble pas s'être suffisamment fixée sur le cas du dosage de Mn en présence de l'acide phosphorique. Reinhardt (*Zeit. f. angew. Ch.*, 1888) fait seulement observer que la présence de cet acide n'est nuisible que quand il est en proportion relativement considérable. Ce n'est pas assez dire. La méthode de Hannay est absolument inapplicable en présence de l'acide phosphorique et cela pour la raison suivante.

Lorsqu'on chauffe une solution contenant du manganèse et de l'acide phosphorique avec de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, ce n'est pas du peroxyde de manganèse qui se précipite, c'est un phosphate de sesquioxyde et ce phosphate est un phosphate tribasique $Mn_2O_3 \cdot P_2O_5 + 3H_2O$ bien qu'il prenne naissance dans une liqueur extrêmement acide (20 ou 30 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,34 pour 1 gramme de chlorate et quelques décigrammes de manganèse et de phosphore).

C'est le sel obtenu pour la première fois par Laspeyres (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1877) en chauffant au bain-marie le phosphate manganique acide; il a été préparé depuis Christensen (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1883) en chauffant soit l'acétate manganique, soit le nitrate manganeux avec de l'acide phosphorique et, dans ces conditions, il l'a obtenu avec 2 molécules d'eau. C'est encore ce même phosphate qui prend naissance à la température ordinaire quand on dissout le carbonate de manganèse du commerce dans l'acide phosphorique; la petite quantité de sesquioxyde mélangée au carbonate se dissout d'abord avec une coloration aussi intense que celle du permanganate, mais la liqueur ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer un précipité brun-grisâtre du sel précédent.

Donc lorsqu'on voudra appliquer la méthode de Hannay en présence de l'acide phosphorique, tant que cet acide dépassera la proportion de 1P pour 1Mn, il ne se précipitera que du phosphate tribasique de sesquioxyde donnant par calcination du pyrophosphate manganeux blanc rosé dont le seul aspect suffira pour avertir qu'on n'a pas affaire à l'oxyde salin que l'on croyait obtenir; mais, pour une proportion plus faible d'acide phosphorique (et c'est le cas qui se présentera dans l'analyse des fontes manganésifères), le phosphate sera plus ou moins mélangé d'oxyde et le produit de la calcination présentera une teinte brune plus ou moins foncée.

C'est dans ce dernier cas qu'on serait exposé à de graves erreurs

si l'on ignorait cette réaction particulière de l'acide phosphorique, et c'est pour cela seulement que j'ai cru utile de la signaler, car je ne la crois pas susceptible d'être utilisée pour le dosage du manganèse à l'état de pyrophosphate parce que la précipitation n'est pas rigoureusement complète ; le fut-elle, d'ailleurs, que le lavage du phosphate trimanganique qui passe facilement à travers les filtres rendrait la méthode fort peu commode.

(Travail fait au laboratoire de l'École normale supérieure.)

BIBLIOGRAPHIE.

De la forme des atomes ; par C. FOURLINNIE.

Brochure in-8°. Reims, 1896.

Dans ce petit ouvrage, M. Fourlinnie cherche à résoudre le problème suivant : « Peut-on expliquer les propriétés des corps simples, en admettant que leurs atomes soient constitués par une substance unique et homogène, mais ayant des formes géométriques différentes d'un corps simple à un autre ? »

Limitant cette recherche aux métalloïdes, l'auteur arrive à conclure que les métalloïdes réunis dans une même famille par Dumas possèdent des atomes de même forme, mais de dimensions inégales, tandis que les métalloïdes provenant de deux familles différentes ont des atomes dissemblables.

Poussant plus loin cette analogie, M. Fourlinnie montre que ces formes atomiques doivent être des polyèdres réguliers ; conclusion parfaitement d'accord avec ce fait, qu'il ne peut exister que cinq polyèdres réguliers, correspondant aux cinq familles de Dumas.

Pour achever cette détermination, il est amené à comparer les volumes des différents polyèdres réguliers ; or, il trouve que les volumes de l'hexaèdre, de l'octaèdre, du dodécaèdre et de l'icosaèdre, circonscrits à une même sphère, sont entre eux comme les nombres 19, 16, 14 et 12 qui sont respectivement les poids atomiques du fluore, de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

M. Fourlinnie est alors naturellement amené à conclure que les corps simples de la famille du fluor ont des atomes hexaédriques ; ceux de la famille de l'oxygène, des atomes octaédriques ; ceux de la famille de l'azote, des atomes dodécaédriques ; enfin, ceux de la

famille du carbone, des atomes ayant les formes d'icosaèdres réguliers; par exclusion, le tétraèdre régulier appartient à l'hydrogène.

Il résulte de plus que les corps simples, chefs de file **Fl, O, Az, C**, ont des atomes ayant très sensiblement même apothème, circonférence qui fait espérer que l'on pourra, conformément aux prédictions de M. Schutzenberger, fixer les divisions décimales des poids atomiques par le calcul mathématique.

Après quelques réflexions intéressantes sur les actions répulsives et attractives des atomes, l'auteur examine les conséquences de sa théorie au point de vue de la combinaison des atomes entre eux et de l'atonicité.

Lorsque les atomes se combinent, ils prennent un état d'équilibre stable lorsque les axes, déterminés soit par les faces (apothèmes), soit par les sommets coïncident entre eux.

A l'aide de ces considérations, la double atonicité de l'oxygène s'explique facilement. Il en est de même de l'atonicité triple de l'azote; bien plus, pour cet élément, la coexistence de l'atonicité 3 et de l'atonicité 5 prend une interprétation saisissante; dans le premier cas, l'équilibre se détermine par les apothèmes; dans le second, par les sommets.

Pour le carbone, la tétratomicité est plus difficile, elle nécessite l'équilibre, partie suivant les apothèmes, partie suivant les axes des sommets.

Les ingénieuses théories de M. Fourlinnie ne sont certainement pas à l'abri de toute critique. Elles se recommandent par leur originalité et leur nouveauté à la bienveillance du monde savant.

Elles doivent être considérées comme l'embryon d'une théorie nouvelle qui jettera peut-être un jour nouveau sur la question si obscure des relations des poids atomiques entre eux.

C'est pour la première fois, je pense, qu'il ait été donné une relation d'ordre mathématique entre les valeurs numériques des poids atomiques des corps simples chefs de file, fluor, oxygène, azote, carbone.

G. DARZENS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUILLET 1896.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. Charles KINNEY, Drake University, Iowa (Chicago).

Est proposé pour être membre non résident :

M. Albert BRAY, docteur ès sciences, 171, chaussée de Wavre, à Bruxelles, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. BOUVEAULT a déposé, à la date du 27 juin, un pli cacheté.

M. LAUTH a déposé, à la date du 3 juillet, un pli cacheté.

M. ALLARY, directeur du Laboratoire municipal de Brest, a déposé, à la date du 8 juillet, un pli cacheté.

M. THOMAS n'a pu obtenir par l'action de l'iode sur le chlorure stanneux le chloriodure d'addition SnCl_2I_2 . L'iode est absorbé énergiquement, mais la réaction est tout à fait différente. On obtient du chlorure d'iode et du tétraiodure d'étain.

M. ROSENSTIEHL, dans un précédent travail, a montré que le carbinol $\text{A}^3 \equiv \text{C}-\text{OH} \dots [\text{A}=\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}_3)_2]$ se combine à froid, même en présence d'eau, avec 3 molécules CH_3I , pour former $(\text{ICH}_3\text{A})^3 \equiv \text{C}-\text{OH}$ que l'oxyde d'argent transforme en bases énergiques dont on peut titrer la quantité par l'alcalimétrie. Cette propriété peut être utilisée pour montrer que les matières colorantes méthylées, comme le vert malachite, le violet cristallisé et le bleu méthylène, existent en solution aqueuse en partie à l'état hydrolysé.

Leur solution aqueuse, additionnée de CH_3I , devient acide. Cette

acidité n'est due qu'en partie à l'hydrolyse de CH^3I , ainsi que le prouvent les dosages. La liqueur renferme en outre $(\text{ICH}^3\text{A})^3 \equiv \text{C}-\text{OH}$ que l'on dose, après traitement par Ag^2O , alcalimétriquement. L'iodure de méthyle se prête mieux qu'un autre éther à cette étude, parce que son hydrolyse est lente.

Si CH^3I agit sur $\text{A}^3 \equiv \text{C}-\text{OH}$ malgré la présence d'acide, un excès d'acide empêche totalement la formation d'iodométhylate; tel est le cas de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ qui s'hydrolyse trop vite. La formation d'iodométhylate a été prouvée qualitativement pour le vert malachite, étudiée quantitativement pour le violet cristallisé et le bleu méthylène. Les quantités d'acide ont été étudiées pour le violet cristallisé. On a trouvé que 16 0/0 du violet et 33 0/0 du bleu méthylène sont hydrolysés, malgré l'acidité de la liqueur.

Il faut tenir compte de ces faits quand on veut interpréter les phénomènes de conductibilité électrique observés par M. Miolati.

Mais le fait même de l'hydrolyse, ni celui de la formation des iodures peu solubles par double décomposition, ne permettent de décider entre la fonction éther ou la fonction sel, ainsi que M. Rosenstiehl l'a prouvé dans une note précédente.

M. HÉBERT décrit un nouvel acide gras non saturé qu'il a extrait des graines d'isano et qu'il a désigné, pour cette raison, sous le nom d'acide isanique. Ce corps, d'une altérabilité extrême, aurait pour formule $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^2$. M. Hébert indique ses propriétés et étudie ses principaux sels.

M. Alb. COLSON rappelle que M. Moutier a affirmé la nécessité de classer les corps par groupes pour étudier leurs propriétés dynamiques : l'étude des dissolutions benzéniques confirmant expérimentalement les conclusions déduites par M. Moutier de la thermodynamique.

Discutant quelques objections, M. Colson établit que, loin d'être indépendantes des courbes de fusion, les températures de fusion sous pressions variables de deux dissolutions benzéniques renfermant des corps différents A et B, dépendent étroitement des courbes de fusion des dissolutions A et B, de sorte que si la compression agit de la même façon sur une dissolution renfermant par litre 1, 2, 3... molécules du corps A et sur une dissolution à 1, 2, 3... molécules du corps B, la loi de M. Raoult sera applicable aux corps A et B à toutes les pressions, et dans ce cas seulement.

Tout revient donc à comparer les courbes de fusion des dissolutions A aux courbes de fusion des dissolutions B et, par consé-

quent, si la formule de Clapeyron est applicable aux dissolutions, tout revient à définir L et surtout v et v' dans l'expression

$$L = A(273 + t)(v' - v) \frac{dp}{dt}.$$

Ces variables appartenant, non pas à des dissolutions différentes d'un même corps, mais à des dissolutions benzéniques de corps différents, ces définitions paraissent difficiles et incertaines.

M. BÉHAL présente deux notes de M. Apéry :

La première est un nouveau réactif de l'*aloès*. L'on sait que cette substance est employée souvent dans un but criminel (comme emmenagogue, voire même abortif); or, un réactif sensible pour déceler la présence de ce corps dans un mélange quelconque (mixture, pilules, etc.) pourrait rendre quelques services en chimie légale, car, en dehors de l'acide nitrique qui donne une réaction caractéristique avec l'aloétine on ne connaissait jusqu'ici aucun autre réactif plus ou moins sensible pour caractériser ce corps. L'acide nitrique même n'est pas assez pratique, car bien des substances organiques donnent des réactions plus ou moins vives avec cet acide et, par conséquent, la réaction nitrique de l'aloétine est entourée de certaines difficultés.

Or, avec le réactif de M. Apéry il n'y a aucune de ces difficultés, car aucune gomme, gomme-résine ni résine, ne partage cette réaction. Le réactif, c'est le perchlorure de fer. Il suffit de faire tomber une goutte de perchlorure de fer dans une solution d'aloès pour obtenir immédiatement et à froid une belle coloration d'un brun marron. Cette réaction est très sensible, car elle peut déceler la présence de l'aloès à 1/3000^e (soit 0,03 0/0 d'eau). S'il s'agit de chercher ce corps dans les pilules ou dans une mixture, l'on épuise par l'alcool et, après évaporation de celui-ci, on reprend par l'eau et la solution aqueuse filtrée et décolorée, s'il y a lieu, par le charbon animal, donne, par l'addition du perchlorure de fer dilué (1-2 gouttes), une belle couleur marron. Cette coloration est d'autant plus foncée que la solution est plus concentrée, c'est-à-dire qu'elle renferme une plus grande quantité de cette gomme-résine. Quoique la sensibilité de 1/3000^e ne soit pas en elle-même considérable, néanmoins, pour une gomme-résine, elle est très suffisante, car jamais ce corps ne s'emploie à des quantités infinitésimales.

La seconde réaction appartient au perchlorure de fer. Lorsqu'on chauffe une solution très diluée de ce corps, elle devient d'un jaune

d'or. Ainsi, si l'on ajoute 1-2 gouttes de perchlorure de fer dans une quantité d'eau telle qu'elle n'a plus de couleur, en chauffant la partie supérieure (dans un tube), on constate une coloration jaunâtre. Cette réaction est également sensible au $1/3\ 000^{\circ}$ et même plus.

M. BÉHAL présente une note de M. Genvresse sur le disulfure de trioxyphénylène.

M. BERLEMONT présente une trompe à eau à garniture métallique. Ce nouveau modèle a l'avantage de pouvoir se démonter entièrement, toutes les pièces étant mobiles.

M. RABAUT a envoyé une note sur quelques phénysulfamides.

M. MAUMENÉ fait une communication sur l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de soude.

La Société a reçu :

Les Actes de la Société scientifique du Chili, t. 5 (1845) ;
Le Bulletin of the chemical Society of Washington, n° 9 ;
Le Bulletin de l'Association des ingénieurs électriciens sortis de l'Institut électrotechnique Montefiore ;
La Science pour tous.

SÉANCE DU 24 JUILLET 1896.

Présidence de M. MOISSAN, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. le Président annonce la mort de M. Kékulé. Il rappelle que ce savant, l'un des fondateurs de la théorie chimique moderne, a présenté à la Société chimique de Paris son premier mémoire sur la quadrivalence du carbone. Il prie M. Friedel de bien vouloir résumer les travaux de M. Kékulé.

M. FRIEDEL rappelle quelle fut l'œuvre de Kékulé, et il ajoute que la science entière regrettera sa perte.

Est présenté pour être membre résident :

M. PAGÈS, 8, rue Barbette, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et BULLIER.

M. DARZENS a déposé un pli cacheté à la date du 24 juillet 1896.

La Société a reçu du ministère de l'Instruction publique le *Recueil des travaux de la Société libre d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres de l'Eure* (1895).

M. THOMAS a étudié l'action du peroxyde d'azote sur le chlorure d'antimoine fondu. Il a déterminé les différentes pressions qui s'établissent après un temps suffisamment long, lorsque l'équilibre existe. Ces pressions vont sans cesse en diminuant; l'auteur en conclut qu'il ne se forme pas de combinaison, mais que c'est là un simple phénomène de dissolution. Il pense qu'en étudiant d'une façon générale la loi de dissolution du peroxyde d'azote dans un dissolvant bien choisi et en opérant à différentes températures et à différentes pressions, on pourrait arriver à tirer des conclusions intéressantes permettant d'établir d'une façon indiscutable que le peroxyde d'azote Az^2O^4 se transforme à haute température ou sous faible pression en AzO^2 , contrairement aux idées émises par certains auteurs qui pensent que la variation de densité provient de la variation de constantes physiques de ce gaz considéré au voisinage de leur point de liquéfaction.

M. DARZENS présente un travail de M. Fourlinnie, intitulé : « De la forme des atomes. » Dans ce travail, l'auteur cherche à représenter les propriétés des corps simples en supposant que leurs atomes soient formés par une substance homogène, mais affectant des formes géométriques différentes d'un corps simple à un autre. Il arrive à démontrer, par une série de considérations ingénieuses, que les formes atomiques doivent être des polyèdres réguliers qui sont : le tétraèdre pour l'hydrogène, l'hexaèdre pour la famille du fluor, l'octaèdre pour celle de l'oxygène, le dodécaèdre pour celle de l'azote, enfin l'icosaèdre pour le carbone. Ce travail renferme, en outre, une relation mathématique remarquable; les poids atomiques de F, O, Az et C sont respectivement proportionnels aux volumes de l'hexaèdre, de l'octaèdre, du dodécaèdre et de l'icosaèdre, ayant même apothème.

M. PONSOT expose diverses considérations sur la détermination de l'abaissement du point de congélation d'une solution : il établit dans quelles conditions on doit se placer pour trouver cet abaissement sans erreur systématique.

Il critique ensuite les autres méthodes et, en particulier, celle où on opère avec un rayonnement égal pour des solutions de concen-

tration différente. Il montre que nous ne pouvons pas déterminer la valeur de l'erreur systématique ; que cette erreur prend une valeur relative importante par rapport à l'abaissement dans le cas des très petits abaissments. Il conclut qu'il vaut mieux opérer dans un rayonnement nul, ce qui annule toute erreur.

M. Ponsot ajoute, à propos d'une note de M. Bogorodsky, parue dans le *Bulletin* de juillet, page 1219, que ses recherches ont été exposées à la Société chimique le 5 avril 1895, mais qu'elles l'avaient déjà été à la Société de physique du 7 décembre 1894 et qu'elles ont été faites en 1890.

M. FRIEDEL présente une note de M. A. Collet sur l'action du chlorure de butyryle- α -bromé sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

M. FRIEDEL communique, en son nom, les résultats de l'examen de quelques substances trouvées par M. Mélineau dans les fouilles faites à Abydos, en Egypte.

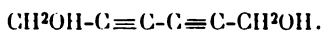
Une graisse a montré à l'examen que les glycérides avaient disparu presque complètement et qu'elle était formée essentiellement d'acide palmitique accompagné d'un peu d'acides bibasiques de la série succinique.

Un échantillon vraisemblablement de gâteau contenait des pépins de raisin.

Un échantillon de bronze renfermait 15 0/0 d'étain, un fragment d'électrum 35 0/0 d'or et le reste en argent, à côté d'environ 1,5 0/0 de cuivre.

Parmi les vases, un d'eux était particulièrement remarquable ; formé d'une matière dure et dense non rayable au couteau, il était formé de giobertite et veiné de carbonate de chaux à teinte bleuâtre.

M. LESPIEAU, en traitant le dérivé cuprique de l'alcool propargylique par le ferrieyanure de potassium, a obtenu un glycol auquel il attribue la formule :



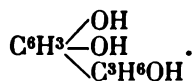
Ce corps, dont on a déterminé la grandeur moléculaire par la cryoscopie, fond à 111-112°.

M. A. GRANGER décrit les sesquiphosphures de fer, de cobalt et de nickel, qu'il obtient en chauffant les chlorures correspondants dans la vapeur de phosphore. L'auteur étudie également l'action

des combinaisons halogénées du phosphore sur le fer, le nickel et le cobalt.

M. MOUREU a déméthylé l'eugénol par l'acide bromhydrique. Si l'on fait passer un courant de gaz bromhydrique sur l'eugénol en présence d'un peu d'eau (5 0/0 environ), la température s'élève rapidement, et du bromure de méthyle se dégage bientôt en abondance.

On arrête l'opération un peu avant que le dégagement de bromure de méthyle cesse complètement. On soumet le produit de la réaction à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'eugénol en excès. Le résidu est épuisé à l'eau chaude; la solution aqueuse, refroidie et filtrée est épuisée au moyen de l'éther. La solution étherée est séchée sur le chlorure de calcium et, après évaporation de l'éther, le résidu est rectifié dans le vide. On obtient ainsi un liquide distillant entre 175 et 180°; il est épais comme du collodion, se solidifie au bout de quelques jours en cristaux fondant à 53-55°. Ce corps répond, d'après l'analyse, à la formule $C^9H^{12}O^3$ et paraît être une oxypropylpyrocatéchine



M. BÉHAL offre, au nom de M. LÉGER, pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, préparateur de chimie générale au Conservatoire national des arts et métiers, un livre intitulé : *Les alcaloïdes des quinquinas*.

Cette monographie est précédée d'une préface de M. JUNGFLIECH, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Paris et au Conservatoire des arts et métiers.

Cet ouvrage est indispensable à ceux qui voudront étudier les alcaloïdes des quinquinas et utile à ceux qui s'occupent des alcaloïdes en général. Après avoir décrit les alcaloïdes du groupe et les réactions qui les caractérisent, l'auteur expose finalement les travaux qui ont trait à la constitution chimique des alcaloïdes des quinquinas.

M. l'abbé HAMONET expose les résultats de ses recherches sur l'électrolyse des acides gras; il montre que les conclusions adoptées jusqu'ici sont ou trop générales ou incomplètes; que, par exemple, dans un certain nombre de cas, l'électrolyse d'un acide contenant n carbones ne donne pas ou presque pas d'hydrocarbure contenant $2n-2$ carbones. Il se forme, au contraire, une grande

quantité d'hydrocarbure non saturé de *n*-1 carbones (Bunge l'avait déjà fait observer pour les acides butyrique et isobutyrique) et une portion assez considérable d'alcool contenant *n*-1 carbones. Ainsi, l'électrolyse des acides butyrique et isobutyrique lui a donné de l'alcool *isopropylique* éthérifié ou en majeure partie libre, dont la quantité atteignait environ le tiers de celle de l'hydrocarbure non saturé.

Les acides caproïque et valérianique se conduisent de même, mais en fournissant une quantité d'hydrocarbure saturé assez considérable. La nature de l'alcool n'a pas encore été déterminée.

Avec l'acide adipique, on obtient un gaz capable de donner un bromure qui semble être le bromure de tétraméthylène. Cette étude sera poursuivie.

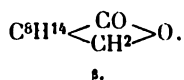
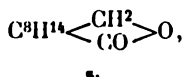
M. MOISSAN expose les dernières recherches qu'il a effectuées sur la reproduction artificielle du diamant.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 22 JUILLET 1896.

Présidence de M. A. HALLER.

L'existence de deux séries d'acides camphoramiques, camphoraniliques, d'éthers camphoriques acides différents, fait supposer qu'il peut aussi exister deux campholides isomères, un α ou *ortho*. et un β ou *allo*



L' α , fondant à 210-212°, a été décrit précédemment par M. Haller. Une première détermination faite avec une solution étendue de ce campholide n'ayant donné qu'une déviation très faible, l'auteur a conclu qu'il était inactif. Il est, en réalité, actif en solution concentrée et possède le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +5^{\circ},61$ (moyenne de deux déterminations). On connaît un second campholide fondant à 176-177°, de M. Martin Onslow Forster que l'auteur a obtenu en partant du bibromocamphre α . Le mode de formation de ce corps

et la formule de constitution qui lui est attribuée, n'autorisent pas pour le moment à le considérer comme l'isomère que M. Haller cherche à préparer. Sa transformation en acides β cyanocamphorique, homocamphorique et en camphre, permettrait seule de le considérer comme l'isomère β du campholide connu.

M. Haller a entrepris de réduire le chlorure de camphoryle, bien que pareille tentative ait déjà été faite par M. Marsh, dans le but de s'assurer s'il se forme du campholide α ou son isomère β .

La réduction a été opérée en ajoutant du sodium en fil à une solution étherée de chlorure, rendue de temps à autre humide par l'addition de quelques gouttes d'eau. On n'a obtenu dans ces conditions que de l'anhydride camphorique et des acides camphorique et isocamphorique.

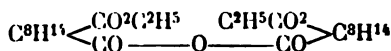
Il en est ainsi quand on opère sur un chlorure de camphoryle exempt de produit chloré de substitution. Le chlorure qu'on obtient par les procédés connus renferme toujours du chlorure de camphoryle chloré, comme l'ont montré MM. Friedel et Marsh. Aussi la réduction d'un pareil produit donne-t-elle alors de l'anhydride chlorocamphorique fondant à 332° , décrit par M. Ossian Aschan et tout récemment par MM. Marsh et Gardner, et des acides camphorique, camphorique et isocamphorique, ces derniers sous la forme de sels du sodium.

Pour obtenir un chlorure de camphoryle exempt de dérivé chloré de substitution, il convient de faire agir de l'acide camphorique sec sur le perchlorure de phosphore baigné dans du sulfure de carbone, de chauffer le mélange au bain-marie, de distiller le produit pour éliminer le sulfure qui entraîne l'oxychlorure de phosphore, de séparer par essorage l'anhydride formé, de le remplacer par une quantité équivalente d'acide et de recommencer le traitement au sulfure de carbone. Après évaporation de ce dernier qui entraîne l'oxychlorure et séparation de l'anhydride camphorique, on rectifie dans le vide. On obtient ainsi un chlorure de camphoryle ne renfermant plus que des traces de chlorure de chlorocamphoryle.

M. HALLER décrit encore : 1° la tétraphénylcamphoramide fondant à 252°

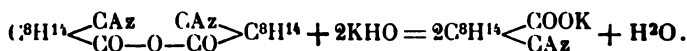


qu'il a obtenue en faisant agir le chlorure de camphoryle sur la diphenylamine et qu'il avait vainement essayé de préparer par l'action de la tétraphénylurée sur l'anhydride camphorique.

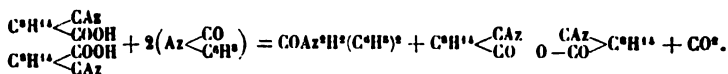
2° Un anhydride de l'éther camphorique α 

obtenu comme son homologue inférieur en traitant du camphorate acide d'éthyle par l'isocyanate de phényle. Cet anhydride fond à 99-100°

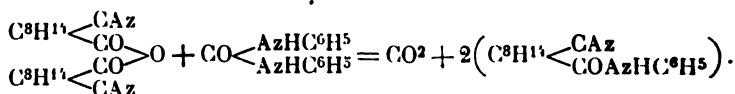
MM. HALLER et MINGUIN, en traitant de l'isonitrosocamphre par du chlorure d'acétyle, ont obtenu un composé répondant à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^3$ et un acide $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{AzO}^2$. Ils ont reconnu que ce dernier n'était autre chose que le mononitrile de l'acide camphorique, tandis que le premier en était l'anhydride correspondant. Chauffé avec une solution de potasse, le corps $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^3$ se scinde en effet en deux molécules du composé $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{AzO}^2$



Inversement, l'acide $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} \text{CAz} \\ \text{COOH} \end{array}$ chauffé au bain-marie avec une molécule d'isocyanate de phényle, régénère l'anhydride avec formation de diphenylurée



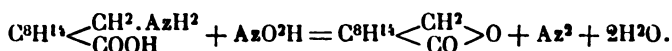
Chauffe-t-on à une température plus élevée, la diphenylurée réagit sur l'anhydride pour donner, suivant le mécanisme déjà indiqué par l'un des auteurs, l'anilide



Enfin, l'acide chauffé avec une solution concentrée de potasse, donne lieu à un dégagement d'ammoniaque et formation d'acide camphorique qui a été transformé en anhydride au moyen du chlorure d'acétyle. Ces recherches avaient pour but la préparation de l'acide aminocamphorique qui, traité par de l'acide azoteux, devait fournir le campholide α , déjà préparé par l'un des auteurs, ou son isomère β ; mais MM. Oddo et G. Leonardi, dans un très beau travail, viennent de préparer, par l'action du chlorure d'acétyle sur l'isonitrosocamphre, le mononitrile de l'acide camphorique ainsi que son anhydride, M. Oddo avait antérieurement déjà fait agir le

chlorure d'acétyle sur l'isonitrosocamphre et avait conclu à la formation d'un composé $C^{12}H^{15}AzO^3$ ou $C^{12}H^{17}AzO^3$.

Le mononitrile de l'acide camphorique de MM. Oddo et G. Leonardi ayant été réduit, a fourni de l'acide aminocampholique qui, traité par AzO^3H , a donné aux savants italiens un précipité blanc un peu oléagineux qui, bouilli avec de l'eau, dégage une odeur d'essence d'orange. Il est probable que le composé en question n'est autre chose qu'un campholide α ou β

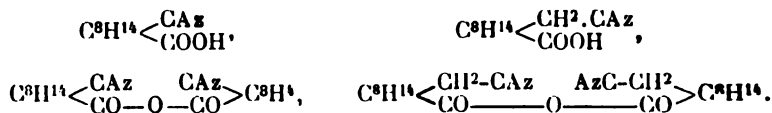


Bien qu'il y ait un faible écart entre nos points de fusion et ceux donnés par MM. Oddo et Léonardi, et que nous soyons partis d'un isonitrosocamphre préparé en traitant du camphre sodé par de l'azotite d'amyle, tandis que les savants italiens se sont servis d'un isonitrosocamphre obtenu au moyen de l'acide camphocarbonique, nous croyons que les dérivés étudiés de part et d'autre sont identiques. Notre mononitrile camphorique a d'ailleurs même point de fusion et même pouvoir rotatoire que l'acide cyanolaurique que MM. S. Hoogewerff et A. van Dorp ont obtenu par une autre voie.

Nous donnons dans le tableau suivant les points de fusion et les pouvoirs rotatoires observés

	POINT de fusion.	POUVOIR ROTATOIRE moléculaire (α) _D .
Isonitrosocamphre.....	153°	+196,86 (Haller et Minguin)
—	»	+199,50 (Oddo et Leonardi)
Anhydride obtenu avec le chlorure d'acétyle.	173-178°	+ 54,79 (Haller et Minguin)
— — — ..	173-173° (Oddo et Leonardi)	»
Acide obtenu avec le chlorure d'acétyle.....	119-150° (Haller et Minguin)	+ 67,70
— — —	150-151° (Oddo et Leonardi)	»
Acide cyanolaurique de MM. Hoogewerff et van Dorp ..	151-153°	+ 67,50
Acide obtenu par saponification de l'anhydride.	150° (Haller et Minguin)	»
Anhydride préparé avec isocyanate.....	175-176°	+ 54,66
Auillide préparé avec isocyanate.....	197°	+ 62,60
Anhydride camphorique préparé avec le nitrile.....	215°	

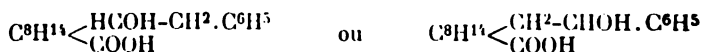
Il n'y a donc aucun doute sur les relations qui relient ces différents corps les uns avec les autres. Remarquons encore que le mononitrile camphorique et son anhydride sont les homologues inférieurs des acide et anhydride cyanocampholique étudiés par nous précédemment



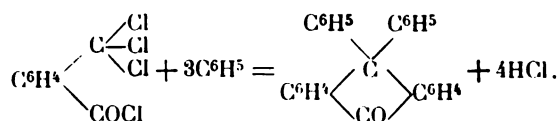
MM. Haller et Minguin communiquent encore leurs recherches sur des dérivés bromés des benzal et benzylcamphres. Avec le benzalcampbre au sein d'une solution de sulfure de carbone, on obtient un dérivé $\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{BrO}$ fondant à 82° et ayant le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = 32^\circ, 7'$. Ce même dérivé se forme quand on chauffe du benzylcamphre avec du brome. Point de fusion 82° . Pouvoir rotatoire $+32^\circ$.

Mais indépendamment de ce corps il se forme, dans cette dernière réaction, un composé bibromé $\text{C}^{17}\text{H}^{20}\text{Br}_2\text{O}$ qui fond à 92° et possède le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +61^\circ$.

Traite-on, au contraire, le benzyldénecampbre en solution dans l'acide acétique, soit par de l'acide bromhydrique, soit par HCl soit par HI , on obtient, par précipitation avec l'eau, un composé acide bien cristallisé, qui répond à la formule $\text{C}^{17}\text{H}^{24}\text{O}_3$. Cet acide s'est donc formé par addition de deux molécules d'eau à une molécule de benzyldénecampbre. Il fond à 206° et donne, par oxydation, de l'acide camphorique et de l'acide benzoïque. Sa constitution peut être représentée provisoirement par l'une ou l'autre des deux formules



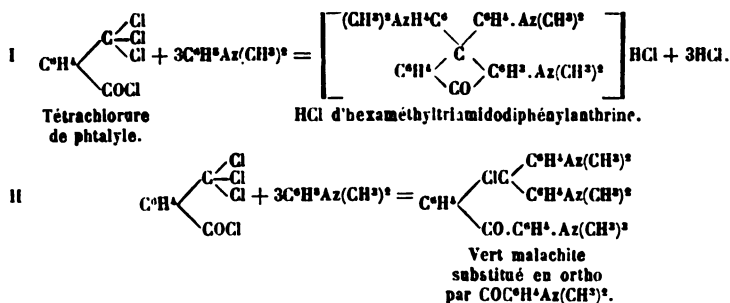
MM. HALLER et GUYOT ont signalé autrefois que le chlorure de phtalyle, même purifié avec soin, renferme toujours des traces de tétrachlorure de phtalyle et ont montré que c'était à la présence de ce corps qu'était due la formation de la diphténylanthrone, quand on traite la benzine par ce chlorure en présence du chlorure d'aluminium



Ayant eu à préparer du vert *ptalique* d'après la méthode de

M. O. Fischer (action du dichlorure de phtalyle sur la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc), les auteurs n'ont obtenu que des traces de ce corps d'après cette méthode, et ont conclu que la formation du vert en aussi petites quantités n'était peut-être due qu'à la présence du tétrachlorure de phtalyle dans le dichlorure employé. Ils ont donc fait agir, au sein du sulfure de carbone, du *tétrachlorure de phtalyle pur* et fondant à 88° sur la diméthylaniline en présence de chlorure d'aluminium et ont observé la formation d'une matière colorante verte dont le chlorhydrate se dépose en petites aiguilles à reflets cuivrés quand on reprend le produit de la réaction par l'eau.

L'azotate se présente en paillettes dorées peu solubles dans l'eau. L'analyse de ces deux sels conduit à donner à la base libre la formule brute $C^{23}H^{32}O^2Az^3$. Quant au mode de formation de ce corps et par suite à sa constitution, on peut les représenter par les deux équations suivantes :



La première interprétation est calquée sur la formation de la diphenylantrone dans des conditions semblables où, au lieu de diméthylaniline, on emploie de la benzine. La seconde nous a été suggérée par M. Rosenstiehl et fait de ce vert un dérivé du vert malachite. Si l'on suppose, en effet, que le tétrachlorure de phtalyle agit comme du phénylchloroforme orthosubstitué et qu'on se rappelle la formation du vert malachite au moyen de ce phénylchloroforme et de la diméthylaniline, l'interprétation de M. Rosenstiehl se justifie. Il nous reste maintenant à démontrer qu'il en est bien ainsi; nous nous proposons de faire la démonstration par plusieurs voies.

Mais ce vert que nous obtenons ne concorde pas comme composition avec celui de M. Fischer. Les traces de ce corps, qui se forment dans les conditions indiquées par le savant allemand, ne nous ont pas permis de le comparer avec notre produit.

M. ARTH expose les résultats comparatifs qu'il a trouvés pour le pouvoir calorifique des houilles de Bascoup par le calcul, d'après la règle de Dulong et par la combustion dans l'obus de M. Mahler. Pour les treize couches de cette localité, la différence la plus grande entre les deux valeurs n'atteint pas 0,5 0/0 du nombre trouvé par l'obus.

M. MULLER, poursuivant l'étude des acides faibles, en particulier de l'acide borique (voir p. 756), a réussi à supprimer presque totalement l'hydrolyse du métaborate de soude par addition de quantités croissantes d'acide borique aux solutions de plus en plus diluées de ce sel; dans ces conditions, l'accroissement de conductibilité est régulier et permet de conclure à l'existence d'un acide monobasique et d'un sel monosodique de formule simple NaBO^2 ou NaH^2BO^3 .

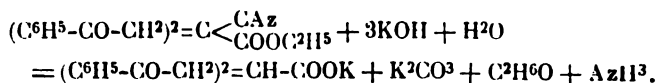
M. MINGUIN fait connaître les résultats qu'il a obtenus dans la détermination des propriétés cristallographiques de quelques alcoylcamphres. Il trouve que ces corps sont tous orthorhombiques, même quand les alcampbres correspondants sont monocliniques. Les deux atomes d'hydrogène semblent se porter plus spécialement sur les dômes pour augmenter la symétrie. Il montre que, dans ces dérivés, se rencontre encore la même similitude cristalline qu'il a observée dans les alcampbres (1).

Cet angle voisin de 160° , formant une dérivation g^3 , a été observé aussi dans les dérivés bromés obtenus avec le benzalcampbre et le benzylcampbre, sur lequel il reviendra plus tard.

Cette même remarque a été faite aussi par M. Zépharovich (2) sur plusieurs dérivés du campbre.

M. KLOBB a étudié l'action des alcalis sur les éthers diphénacylcyanacétiques en faisant varier la concentration, la température et aussi la nature du dissolvant.

Bouillis avec une solution aqueuse de potasse à 15 0/0, ils se dédoublent en acide carbonique, alcool, ammoniacque et acide diphénacylacétique suivant l'équation



L'acide diphénacylcyanacétique $(\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^2)^2 = \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array}$ qui

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1548.

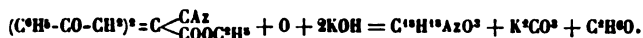
(2) *Sitzb. Akad. Wien*. 1876, p. 73. — *Ibid.*, 1881, p. 83.

devrait se former d'abord, ne peut pas s'obtenir par ce moyen, même si l'on se sert de solutions étendues et froides de potasse. L'eau de baryte, l'ammoniaque, la potasse alcoolique donnent aussi des réactions trop énergiques. On réussit par contre à l'isoler en dissolvant l'éther diphénacylcyanacétique dans l'acétone et ajoutant, à froid, la quantité théorique de potasse en dissolution dans l'alcool. L'acide diphénacylcyanacétique constitue des cristaux de saveur amère, remarquables par leurs réactions colorées.

L'auteur a préparé les sels de sodium, d'ammonium et de baryum.

Traité par un excès de potasse alcoolique, au contact de l'oxygène de l'air, l'acide diphénylcyanacétique se convertit en une substance amorphe rouge cinabre, que les alcalis dissolvent en bleu et, par un contact plus prolongé, en un corps azoté, cristallisé, fusible à 275°.

L'analyse de ce corps rouge conduit à la formule $C^{18}H^{15}AzO^3$; sa formation peut s'exprimer par l'équation



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 147. — Action de l'hydrogène sur les solutions de nitrate d'argent. Purification de l'hydrogène; par M. J. B. SENDERENS.

Dans le cours de mes recherches sur les précipitations métalliques des azotates (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 208 et 691), mon attention a été attirée par l'action de l'hydrogène sur les solutions de nitrate d'argent en raison des conclusions contradictoires qu'elle a fournies aux divers chimistes qui l'ont étudiée.

D'après Békétoff, Brünnér, Russel, Schobig, le nitrate d'argent dissous serait réduit par l'hydrogène; Houzeau et Pellet nient, au contraire, cette réduction [*C. R.*, t. 78, p. 1132; t. 79, p. 1413; *Bull. Soc. chim.* (2), t. 2, p. 441; t. 21, p. 264; t. 28, p. 355].

Je me suis proposé de rechercher la cause de ces divergences et, dans ce but, j'ai entrepris une série d'expériences dont cette note fera connaître les résultats.

Le point capital de cette étude et celui sur lequel, à ma grande surprise, on a le moins insisté, c'est d'avoir de l'hydrogène rigoureusement pur. J'indiquerai plus loin comment je me le suis procuré.

J'ai opéré également avec de l'azotate d'argent chimiquement pur. D'après Pellet, le sel cristallisé se distinguerait du sel fondu en ce que le premier est absolument neutre au tournesol, tandis que le nitrate fondu a une réaction alcaline due à une petite quantité d'oxyde d'argent libre, et toute l'action de l'hydrogène se bornerait à faire disparaître cette alcalinité. Contrairement à cette affirmation de Pellet reproduite par certains auteurs, j'ai constaté que les divers échantillons d'azotate d'argent cristallisé, livrés comme chimiquement purs, avaient tous une réaction franchement alcaline avec le tournesol, bien qu'ils fussent neutres à la phthaléine.

C'est avec cet azotate d'argent cristallisé qu'ont été faites toutes mes expériences et l'action de l'hydrogène sur les dissolutions de ce sel a été examinée d'abord à chaud, puis à la température ordinaire.

I. — Action de l'hydrogène à chaud.

Dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant destiné à maintenir le liquide au même niveau, j'introduisais une quantité connue d'une solution dosée de nitrate d'argent et je la faisais traverser, à l'ébullition, par un courant assez lent d'hydrogène pur.

Tout à côté se trouvait un ballon témoin, également muni d'un réfrigérant, dans lequel la même solution était mise à bouillir sans hydrogène, afin d'apprécier l'action de la chaleur seule sur cette dissolution.

Les expériences ont porté sur trois solutions : A, B, C.

A renfermait $1/5^e$ de molécule, soit 34^{gr} de AzO^3Ag par litre.

B renfermait $1/10^e$ de molécule, soit 17^{gr} de AzO^3Ag par litre.

C renfermait $1/20^e$ de molécule, soit $8^{\text{gr}},5$ de AzO^3Ag par litre.

Dans les ballons traversés par l'hydrogène, le tube qui amène le gaz ne tarde pas à se couvrir, dans la partie qui plonge dans le liquide, d'une couche miroitante d'argent, en même temps qu'un dépôt grisâtre trouble d'abord la liqueur et se rassemble ensuite au fond du ballon. La solution du ballon témoin reste inaltérée.

Après sept heures d'ébullition, j'ai examiné les différentes liqueurs.

Celle du ballon témoin ne présentait pas la moindre trace de dépôt et avait la réaction alcaline du début.

Dans les ballons A, B, C, indépendamment de l'argent précipité, j'ai constaté que les liqueurs étaient franchement acides et j'ai trouvé pour cette acidité

Liqueurs.	AzO ³ H libre par litre.
A	0 ^{gr} ,782
B.....	0,374
C.....	0,173

Ces nombres sont, à peu de chose près, dans le même rapport que les poids de nitrate d'argent contenus dans chacune des trois solutions, ce qui semblerait indiquer que, dans la réduction des solutions bouillantes de nitrate d'argent par l'hydrogène, la quantité d'acide azotique mis en liberté est sensiblement proportionnelle à leur concentration.

La quantité d'acide libre augmente avec la durée des expériences. C'est ainsi que la liqueur A qui, après sept heures d'ébullition, renfermait 0^{gr},782 de AzO³H libre, en contenait, après vingt-cinq heures, 2^{gr},046. Cette dernière valeur est notablement inférieure à celle que l'on devrait trouver s'il y avait proportionnalité, ce qui s'explique par la réaction inverse, l'attaque de l'argent précipité par l'acide azotique, qui tend à se produire.

Le poids de l'argent précipité dans ces trois solutions correspondait à leur acidité. Pour 100 centimètres cubes de la liqueur A, il s'élevait à 0^{gr},133 après sept heures et à 0^{gr},351 après vingt-cinq heures.

Il est donc incontestable qu'à l'ébullition les solutions de nitrate d'argent sont précipitées par l'hydrogène et que la réduction est d'autant plus rapide qu'elles sont plus concentrées.

A la température de 80°, cette réduction se fait assez vite. De même qu'à l'ébullition, la liqueur se trouble d'abord et puis elle s'éclaircit peu à peu en laissant déposer un précipité grisâtre d'argent. Il est probable que cette limpidité relative, succédant au trouble de la liqueur, avait amené Pellet à conclure que la réduction ne se faisait que dans les premiers instants et qu'elle se portait uniquement sur l'oxyde d'argent en excès contenu dans l'azotate (*C. R.*, t. 78, p. 1132). On peut admettre que le trouble observé soit dû à cette cause; mais il n'en est pas moins vrai que dans la liqueur séparée du dépôt par filtration, la réduction continue à se produire; la liqueur devient acide et la quantité d'argent précipité,

ainsi que l'acidité de la liqueur, augmentent dans une certaine limite avec la durée des expériences.

II. — Action de l'hydrogène à froid.

J'ai disposé une série de six flacons communiquant les uns avec les autres et, dans ces flacons, j'ai introduit 100 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent ayant pour chacun d'eux la composition suivante :

LIQUEURS.	AsO ³ Ag par litre.	RÉACTION sur le tournesol.
A.....	1/5 ^e de molécule = 34 ^{re}	alcaline.
B.....	1/20 ^e » = 8 ^{re} , 5	—
C.....	1/10 ^e » = 17 ^{re}	—
D.....	1/3 ^e » = 56 ^{re} , 6	—
E.....	1/5 ^e » = 34 ^{re}	neutre.
F.....	1,5 ^e » = 31 ^{re}	acide.

La réaction alcaline des quatre premières solutions provenait, comme il a été dit, de l'alcalinité même du sel. La liqueur E avait été exactement neutralisée par addition d'acide azotique ; la liqueur F renfermait à peine des traces d'acide azotique libre.

La température, durant le cours des expériences, a varié entre 12 et 15°.

J'ai fait passer dans cette série de flacons un courant assez lent d'hydrogène pur. Une heure environ après le commencement de l'expérience, on commençait à distinguer, sur les tubes adducteurs et sur les parois des flacons A, D, E, F, une légère couche grisâtre qui ensuite est allée en augmentant. Quant aux flacons B et C, on voyait à peine, après cinq ou six heures, quelques taches grises sur les tubes et rien sur les parois.

Le gaz a passé durant dix heures, après quoi j'ai fermé hermétiquement les flacons pour que, durant toute la nuit, l'hydrogène qui les remplissait restât en contact avec les solutions.

Le lendemain, j'ai constaté que parmi les solutions qui étaient alcalines au début, seule la liqueur la plus concentrée, celle du flacon D, avait une réaction franchement acide. La réduction de cette liqueur par l'hydrogène était donc manifeste.

De même la réduction était incontestable pour la liqueur neutre du flacon E, qui était devenue acide.

La liqueur A était simplement neutre au tournesol.

Les liqueurs B et C étaient encore alcalines.

Après cette constatation, j'ai continué à faire passer l'hydrogène dans ces flacons pendant vingt-cinq heures, puis les ayant hermétiquement fermés, j'ai laissé les solutions en contact avec le gaz durant le même temps, après quoi j'ai procédé à leur examen.

La liqueur B était encore légèrement alcaline.

La liqueur C avait une réaction à peine acide.

La liqueur A possédait une acidité très prononcée.

Un dosage acidimétrique a donné les résultats suivants :

Liqueurs.	AzO ³ H libre par litre.
A	0 ^{gr} ,393
E	0,419
F	0,497
D	0,802

L'acidité la plus forte correspond donc à la liqueur la plus concentrée.

Quant aux trois autres solutions dont la teneur en azotate d'argent était la même, on s'explique les différences d'acidité en se rappelant qu'au début de l'expérience, A était alcaline, E neutre, et F légèrement acide.

Le précipité provenant de la réduction était constitué par de l'argent métallique, dont une partie s'était rassemblée au fond des flacons, tandis que le reste formait sur les tubes adducteurs et sur les parois des vases un dépôt grisâtre ayant, en certains endroits, l'éclat métallique.

D'après Russel (*Bull. Soc. chim.*, t. 24, p. 264), l'argent précipité réagirait sur l'acide azotique libre pour donner de l'azotite d'argent. Cet azotite, étant légèrement soluble dans l'eau, devrait se retrouver dans les liqueurs ; or, les réactifs spécifiques n'y en décèlent aucune trace.

Par contre, la réduction des solutions de nitrate d'argent par l'hydrogène donne lieu à une très petite quantité d'ammoniaque, dont la présence est indiquée d'une façon très nette par le réactif de Nessler.

Il résulte de ce qui précède que l'hydrogène réduit à froid les solutions de nitrate d'argent. Cette réduction qui se manifeste non seulement par l'argent précipité, mais encore par l'acidité des liqueurs, est d'autant plus faible que les solutions d'azotate sont plus diluées. C'est ainsi que dans mes expériences, dont la durée totale a été d'environ soixante-dix heures, tandis que les solutions

à 1/5^e de AzO^3Ag renfermaient de l'acide azotique libre en quantité suffisante pour être mesurée, la solution à 1/10^e de AzO^3Ag avait à peine une réaction acide, et celle à 1/20^e de AzO^3Ag était encore alcaline.

III. — *Purification de l'hydrogène.*

Pellet et Houzeau, qui ont nié l'action de l'hydrogène sur les solutions de nitrate d'argent, se contentaient de purifier ce gaz en le faisant passer dans un flacon laveur contenant de l'azotate d'argent. Ce moyen, comme on le verra, est absolument insuffisant. Si les solutions de nitrate d'argent mises à la suite de ce premier flacon n'ont pas été attaquées par l'hydrogène ainsi purifié, cela tient à ce que les expériences de Houzeau ne duraient que quelques instants [*Ann. Chim. Phys.* (5), t. 4, p. 374], et que celles de Pellet, pour être un peu plus longues, n'étaient pas suffisamment prolongées; cela tient aussi, dans le cas de Pellet, à la proportion trop grande d'acide azotique que ce chimiste ajoutait à ces dissolutions (*C. R.*, t. 78, p. 1132).

Békétoff, qui avait observé la réaction acide que prenaient au bout de quatre mois les solutions de nitrate d'argent enfermées avec de l'hydrogène dans des tubes scellés, purifiait le gaz par son passage à travers un tube à ponce imbibée d'une solution d'azotate d'argent. Cette disposition est évidemment plus avantageuse que l'emploi d'un simple flacon, mais, après ce qui va suivre, elle paraîtra encore imparfaite.

Schobig faisait passer l'hydrogène dans deux flacons laveurs contenant, le premier, une solution concentrée de permanganate de potasse additionnée d'acide sulfurique, et le second, la même liqueur fortement alcalinisée par la potasse caustique. Ce système de purification de l'hydrogène est aujourd'hui couramment employé. C'est celui que j'ai adopté dans mes premières expériences, en y ajoutant un tube en U, garni de coton pour retenir les particules liquides qui pouvaient être entraînées et un flacon contenant une solution moyennement concentrée d'azotate d'argent. Ce flacon me paraissait une précaution nécessaire pour arrêter les traces d'impureté échappées au permanganate et qui pouvaient agir sur les solutions de nitrate d'argent placées à la suite. Je m'aperçus, en effet, que les parois et le tube adducteur de ce flacon ne tardaient pas à se couvrir d'un dépôt noir, tandis que sur les six flacons disposés à la suite, le dépôt avait une couleur d'un gris mat. Mais, au bout d'une heure environ, des taches noires se montrèrent successivement depuis le premier flacon jusqu'au sixième, et elles

allèrent en augmentant, bien qu'à trois reprises j'eusse renouvelé le permanganate. J'attribuai la provenance de ces taches à des impuretés qui avaient échappé non seulement aux deux flacons de permanganate, mais encore à la série de flacons qui renfermaient les solutions de nitrate d'argent.

J'eus alors l'idée d'interposer entre le tube en U rempli de coton et le premier des flacons à azotate d'argent une colonne de cuivre chauffée au rouge. Dans ces conditions, le précipité produit par l'hydrogène est resté tout le temps d'un blanc grisâtre et je n'ai plus constaté l'apparition des taches noires.

Pour lever tous les doutes, j'ai profité de la belle installation électrique que M. Brouquier a bien voulu mettre à ma disposition dans son cabinet de physique du collège de l'Esquile et j'ai préparé l'hydrogène par électrolyse. J'ai obtenu le même dépôt blanc grisâtre que précédemment, sans aucune tache noire.

C'est avec l'hydrogène obtenu par l'une ou l'autre de ces deux dernières méthodes qu'ont été faites les expériences de réduction dont j'ai fait connaître les résultats.

N° 148. — Action de l'eau sur l'aldéhyde formique, application au rôle de cette substance dans les végétaux ; par M. Marcel DELÉPINE.

C'est en voulant obtenir une solution d'aldéhyde formique pure par dissolution du trioxyméthylène dans l'eau, en tube scellé, que j'ai été conduit à cette étude.

La solution courante, dite commerciale, contient en effet du cuivre, de l'acide formique en petite quantité, de notables proportions d'alcool méthylique et il est assez difficile, à partir de ce produit, de se procurer une dissolution pure d'aldéhyde formique.

Tollens avait indiqué que le trioxyméthylène repassait par chauffe avec l'eau à la forme soluble ; je refis cette expérience en chauffant à 130-140°, en tube scellé, le trioxyméthylène pur avec son poids d'eau. Le tube, ouvert après six heures, contenait sous pression un gaz renfermant une forte dose d'acide carbonique ; la liqueur du tube possédait une réaction très acide et n'avait pas précisément l'odeur de l'aldéhyde formique dissoute, mais une odeur éthérée rappelant celle du formal diméthylique ou de l'éther méthylformique. Ce résultat montrait donc que la température soutenue à laquelle j'avais eu recours pour effectuer la dissolution avait provoqué une modification inattendue et ne permettait pas d'atteindre le but proposé.

Pour exagérer le phénomène observé, j'effectuai trois chauffes consécutives de chacune six heures à 200°, en opérant sur 5 grammes de trioxyméthylène et 5 grammes d'eau. Après chaque chauffe, le tube était ouvert sous le mercure pour recueillir les gaz formés et les analyser ; on prenait aussi le titre d'acidité de la liqueur évalué en acide formique par centimètre cube.

Le tableau suivant résume ces résultats rapportés chaque fois à 10 grammes de liquide.

	CO ² .	CO.	O.	Acidité.
Après six heures.....	146 ^{cc}	4 ^{cc}	Disparu	0 ^{gr} ,106
Après six nouvelles heures.....	314	10	inté-	0,1236
Après six autres heures.....	240	15	gralement	0,115
Total.....	700	29		

La nature de l'acide formé a été établie au moyen de la liqueur résultant de la chauffe de 10 grammes de trioxyméthylène dans 15 grammes d'eau à 200° pendant six heures. L'acidité par centimètre cube évaluée en acide formique fut de 0^{gr},09 ; c'est une richesse suffisante pour que l'addition d'une solution saturée d'acétate de plomb neutre détermine une prise en masse du liquide ; les cristaux soyeux obtenus, privés de leur eau mère, essorés et lavés à l'eau ont donné les résultats analytiques suivants :

	I.	II.
Substance.....	0 ^{gr} ,7208	0 ^{gr} ,8090
Sulfate de Pb.....	0,7346	0,8237

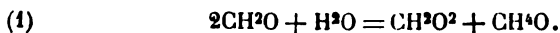
soit en centièmes :

Pb.....	69.59	69.27
---------	-------	-------

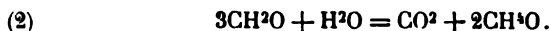
Le calcul pour le formiate de plomb (CHO²)²Pb indique 69,66 0/0 de plomb. On a obtenu 8^{gr},25 de ce formiate.

Comme conséquence de la présence de cet acide formique, la liqueur doit contenir de l'alcool méthylique ; c'est ce qu'on vérifie facilement par la transformation en iodure de méthyle ; c'est aussi ce que donne à penser l'odeur éthérée du liquide, un commencement de réaction pouvant avoir lieu entre l'alcool méthylique engendré, l'acide formique et l'aldéhyde méthylique.

Ce résultat s'interprète facilement : l'eau peut, seule, réagir sur l'aldéhyde en donnant l'acide et l'alcool correspondants :



L'acide carbonique provient d'une réaction plus profonde :



Cette équation montre que, par rapport à l'acide formique mesuré, il doit y avoir un excès d'alcool méthylique ; j'ai pu le vérifier grossièrement en évaluant l'alcool en iodure de méthyle dans le liquide résultant de la troisième chauffe des expériences ci-dessus : on trouva 0^{sr},148 d'alcool par centimètre cube alors que l'acide formique n'était que de 0^{sr},115 exigeant d'après l'équation (1) seulement 0^{sr},08 d'alcool méthylique. L'excès est donc manifeste, bien que le calcul d'après l'acide carbonique dégagé indiquât une plus forte teneur encore. Cet alcool méthylique, croissant avec les dépôts successifs de l'acide carbonique, la légère diminution d'acidité de la liqueur observée à la troisième chauffe doit être due à l'éthérification d'une certaine quantité d'acide formique.

La petite quantité d'oxyde de carbone observée provient, *secondairement*, de l'action de la chaleur sur l'acide formique engendré, d'après la première équation. En chauffant à 200°, dans un tube placé à côté des premiers, 3 grammes de cet acide avec 10 grammes d'eau, on a obtenu un dégagement de gaz ainsi composé, en centièmes :

CO.....	41.7
O.....	12.2
Az.....	46.1
CO ²	zéro

Étant donnée la teneur observée en oxyde de carbone, le calcul montre que l'oxygène doit se trouver dans la proportion de 12,25 0/0, c'est-à-dire que l'absorption de ce gaz dans la chauffe avec l'aldéhyde formique est exclusivement due à l'aldéhyde. L'absence de l'acide carbonique montre que le dédoublement de l'acide formique en $\text{CO}^2 + \text{H}^2$ signalé par M. Berthelot à 260° n'est pas la cause de la formation du gaz carbonique dans les expériences précédentes et que ce dernier est dû à un dédoublement singulier de l'aldéhyde formique.

L'absorption de l'oxygène ne s'effectue pas du tout à la température ordinaire : une éprouvette contenant un peu d'aldéhyde formique en contact avec une atmosphère d'oxygène à 97,5 0/0 n'a donné ni à l'obscurité, ni à la lumière, aucun changement au bout de plus de quinze jours.

Il m'a semblé curieux de constater ces propriétés si singulières de l'aldéhyde formique, propriétés qui la mettent, pour ainsi dire, à

part, dans la série des aldéhydes. Autrefois, Tollens (1) avait bien signalé que la magnésie à 130-220° transformait l'aldéhyde en formiate et alcool méthylique, comme fait la potasse vis-à-vis des aldéhydes aromatiques ou de quelques aldéhydes d'allure particulière telles que le furfurol; Fistchenko (2) avait aussi signalé l'action des hydracides comme donnant lieu à la formation de l'acide formique et de l'alcool méthylique, mais l'action de l'eau seule n'avait pas été étudiée, ni surtout la décomposition encore plus singulière en acide carbonique et alcool méthylique. La formation de l'oxyde de carbone doit être considérée comme secondaire. Enfin, on a vu que l'oxygène ne se fixe qu'à chaud tandis que beaucoup d'aldéhydes fixent cet élément à froid.

Ces faits me paraissent surtout dignes d'intérêt, si l'on veut se rappeler que l'aldéhyde formique est regardée comme le premier terme de l'assimilation du carbone chez les végétaux chlorophyllés. En supposant que les réactions ci-dessus, faites chimiquement à haute température, se passent physiologiquement dans le végétal à la température ordinaire, on peut en tirer de nombreuses conséquences.

C'est, à ajouter aux transformations déjà admises pour l'aldéhyde méthylique, une nouvelle destinée de cette aldéhyde permettant de s'expliquer pourquoi cet élément est si difficile à retrouver dans les végétaux, étant apte à de multiples transformations.

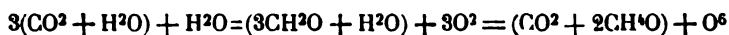
On peut, par le dédoublement en acide formique et alcool méthylique, expliquer la présence fréquente de ces deux corps dans les végétaux; on voit de plus, ainsi, comment cet acide peut exister libre, étant formé seulement par l'action de l'eau, tandis que si une base était nécessaire, on serait obligé de supposer qu'un acide plus fort a ultérieurement déplacé l'acide du formiate, ce qui est peu probable, l'acide formique étant thermiquement plus fort que les acides végétaux (sauf l'acide oxalique).

Par la décomposition en acide carbonique et alcool méthylique, on voit que la présence de ce dernier élément presque universelle dans les feuilles, d'après M. Maquenne, n'est pas forcément corrélative de celle de l'acide formique. Mais la conséquence, sans contredit la plus importante, c'est l'apport d'un excès d'hydrogène avec élimination de l'acide carbonique. En effet, du système $3(C + H^2O)$, on passe au système $CO^2 + 2(C + H^2O + H^2)$, c'est-à-dire que le végétal a retenu par rapport aux éléments d'un

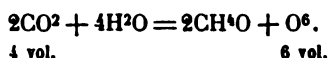
(1) *D. ch. G.*, t. 16, p. 917.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 41, p. 258; 1884.

hydrate de carbone, un excès d'hydrogène, fait que l'analyse a montré être constant chez les végétaux. C'est peut-être dans cette équation qu'il faut chercher la solution du problème posé en ces termes par M. Schlœsing (1) : « Ne semble-t-il pas que, pour expliquer l'excès d'hydrogène dans la plante entière, la manière la plus simple est d'admettre qu'au cours des réactions internes entre les corps assimilés, il se produit quelque corps volatil plus riche en oxygène qu'en hydrogène, que la plante élimine. Il est raisonnable de penser que ce corps est simplement de l'acide carbonique : on doit trouver que CO^2 total exhalé l'emporte en volume sur l'oxygène emprunté à l'air fixé. » Il suffit de supposer que cette élimination d'acide carbonique suit de très près le phénomène assimilateur ou l'accompagne : dès lors, l'action chlorophyllienne se passe partiellement suivant les équations successives :



ou, au total :



Bien que le processus soit celui prévu par M. Schlœsing, on voit qu'en définitive le corps oxygéné volatil peu riche en hydrogène est un excès d'oxygène rendu par rapport à l'acide carbonique assimilé. C'est d'ailleurs ce que constatèrent MM. Bonnier et Mangin (2) dans l'étude du phénomène chlorophyllien.

Une autre conséquence encore, c'est que l'alcool méthylique peut n'être pas mis en liberté. Naissant, il doit posséder une aptitude exceptionnelle à la méthylation et s'introduire du même coup dans des molécules plus ou moins complexes. La chimie en a des exemples : Plöchl (3) et, après lui, MM. Brochet et Cambier (4) ont fait voir que l'aldéhyde formique réagit (à chaud) sur les sels ammoniacaux en les changeant en méthylamines avec dégagement de CO^2 ; une telle réaction est possible dans les végétaux à méthylamines et peut-être, en se faisant sur des corps azotés autres que les sels de l'ammoniaque, donne-t-elle certaines bases complexes qu'on y rencontre.

En résumé, les deux modes de décomposition de l'aldéhyde formique que je viens d'étudier permettent de se rendre compte de la

(1) *Comptes rendus*, t. 100, p. 1237.

(2) *Comptes rendus*, t. 100, p. 1303.

(3) *D. ch. G.*, t. 21, p. 2117; 1889.

(4) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 392; 1895.

présence de l'alcool méthylique, de l'acide formique et d'un excès d'hydrogène dans les plantes, celui-ci pouvant y entrer par une réaction méthylante.

**N° 149. — Sur les composés isolémoniques (isogéraniques);
préparation et constitution de l'ionone; par MM. Ph. BARBIER
et L. BOUVEAULT.**

Le procédé d'isomérisation de l'acide lémonique (géranique), indiqué par MM. Tiemann et Semmler (*Bull.* 3^e série, t. 9, p. 985), ne nous a pas fourni de bons rendements. On obtient, outre l'acide isolémonique, une portion très importante d'un acide très visqueux, bouillant aux environs de 160° sous 10 millimètres.

Désireux d'étudier les composés isolémoniques, nous nous sommes adressés de préférence au nitrile, beaucoup plus aisé à obtenir que l'acide correspondant. En traitant le nitrile lémonique par l'acide sulfurique, dans les conditions indiquées par MM. Tiemann et Semmler, nous avons obtenu à peine 1 0/0 d'un liquide bouillant dans les limites indiquées par eux, mais qui n'est pas le nitrile isolémonique, car l'azote semble n'y exister qu'à l'état d'impureté. La presque totalité du produit a été transformée en un corps de consistance glycérineuse, bouillant sans décomposition à 152° sous 10 millimètres et dont la composition répond à la formule $C^{10}H^{15}Az. + H^2O$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}AzO$.
C.....	71.75	71.85
H.....	10.53	10.18
Az.....	7.85	8.38

C'est donc un produit d'hydratation du lémononitrile, ce n'est pas d'ailleurs une amide, car, chauffé à 100° avec l'acide sulfurique à 65-70 0/0, il fournit l'isolémononitrile (nitrile isogéranique) en perdant une molécule d'eau.

L'isolémononitrile ainsi préparé constitue un liquide incolore, d'une odeur particulière, bouillant à 97° sous 10 millimètres (Tiemann et Semmler, 87-88° sous 11^{mm}).

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}Az$.
C.....	80.17	80.54
H.....	10.33	10.07
Az.....	9.48	9.39

On peut l'obtenir directement en partant du lémononitrile, sans

s'arrêter à son produit d'hydratation. On fait tomber goutte à goutte le lémononitrile dans l'acide sulfurique à 65-70°, refroidi dans un mélange de glace et de sel, en agitant fréquemment. Le nitrile se dissout peu à peu, en même temps que la liqueur se colore en brun. Quand la dissolution est terminée, on chauffe quelques instants au bain-marie; il se sépare une huile brune, qui monte à la surface et ne se redissout pas par refroidissement. On verse dans l'eau froide la solution sulfurique refroidie; l'huile brune se décolore aussitôt; on rassemble le produit par agitation avec l'éther qu'on distille après lavage à l'eau, puis au carbonate de sodium. La distillation dans le vide fournit de suite l'isolémononitrile à l'état de pureté; le rendement est excellent.

On obtient en même temps une petite quantité d'un produit bouillant à 135° sous 10 millimètres et cristallisant aussitôt dans le récipient; ce dernier, après une cristallisation dans le benzène, forme de magnifiques cristaux incolores fondant à 115° et possédant la composition $C^{10}H^{13}Az + H^2O$. Ce nouveau corps est un produit d'hydratation de l'isolémononitrile, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. Ce n'est pas une amide, car l'eau s'est fixée sur la double liaison qui reste dans le nitrile isolémonique; ce nitrile hydraté est un composé saturé qui ne fixe pas le brome. On l'obtient aisément en traitant le nitrile isolémonique par l'acide sulfurique moyennement concentré et chaud. Nous indiquerons tout à l'heure comment nous avons pu établir la constitution de ces différents nitriles.

Nous avons tenté de saponifier l'isolémononitrile par chauffage à 100° avec la potasse alcoolique concentrée; il n'y a pas eu de réaction. Nous l'avons alors chauffé avec le même réactif, à l'autoclave de bronze, à 170° pendant dix heures. La plus grande partie du produit reste inaltérée, mais une portion importante est transformée en amide. On chasse le nitrile et l'alcool par distillation dans la vapeur d'eau; l'amide, insoluble dans l'eau alcaline, cristallise par refroidissement. En traitant le produit ainsi obtenu par des cristallisations fractionnées dans l'éther et dans le benzène, on le dédouble aisément en deux amides isomères.

La première, très soluble dans l'éther et le benzène, bout à 208° sous 10 millimètres et forme des cristaux blancs fusibles à 121°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}AzO$.
C.....	72.34	71.85
H.....	10.47	10.18
Az.....	8.46	8.38

La seconde, très peu soluble dans ces deux dissolvants, fond à

202° en se sublimant très rapidement; chauffée dans un vide de 10 millimètres, elle se sublime, le thermomètre restant fixe à 165°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}AzO$.
C.....	71.71	71.85
H.....	10.46	10.18

Ces deux isomères sont certainement des amides, car, traités par l'acide nitreux en solution sulfurique, ils dégagent de l'azote; leurs points d'ébullition très élevés les distinguent aussi très aisément des nitriles, leurs isomères. Ces deux amides se rattachent évidemment à l'acide isogérannique, quoiqu'elles n'aient pu être transformées dans cet acide.

Quant à leur isomérisie, nous ne sommes pas fixés sur sa nature, car la formule que nous avons établie pour l'acide isolémonique ne se prête pas à la stéréoisomérisie.

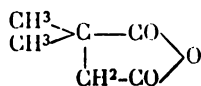
Constitution du nitrile et de l'acide isolémonique.

L'isomérisation des composés lémoniques en isolémoniques se fait avec fermeture de la chaîne, puisque les seconds ne possèdent plus qu'une seule double liaison au lieu de deux. L'acide lémonique étant, depuis nos récents travaux, un composé synthétique, il était fort intéressant de déterminer directement la constitution exacte de son produit de fermeture. Pour arriver au but, nous avons soumis l'isolémononitrile à l'oxydation par le mélange chromique.

On retrouve une partie du produit inaltéré; il se forme également, par l'action de l'acide sulfurique, une petite quantité du nitrile hydraté $C^{10}H^{17}AzO$, fondant à 115°; enfin, les produits volatils sont formés d'acétone et d'acide cyanhydrique.

Le produit principal de l'oxydation est formé d'un mélange huileux de divers acides, non volatils avec la vapeur d'eau, qu'on a réunis par agitation à l'éther de la solution sulfurique. Ne pouvant obtenir de cristaux, nous nous sommes décidés à distiller dans le vide ce mélange d'acides. Nous avons obtenu, après plusieurs rectifications :

1° Un liquide incolore, bouillant à 106° sous 10 millimètres, se prenant, par refroidissement, en une masse de cristaux fusibles à 26-27°. Ce composé constitue l'anhydride de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique



dont il possède les constantes physiques et la composition.

	Trouvé.		Calculé pour $C^8H^{10}O^3$.
	I.	II.	
C.....	57.09	56.76	56.25
H.....	6.53	6.70	6.25

Traité par l'eau bouillante, il se transforme intégralement en un acide cristallisé qui est l'acide diméthylsuccinique fondant à 138-139°;

2° Un liquide incolore et visqueux, bouillant à 135-145° sous 10 millimètres et se prenant, par refroidissement, en une masse de cristaux fondant à 36°. Ce produit qui répond à la composition $C^7H^{10}O^3$

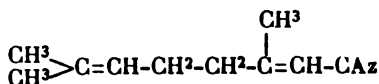
	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{10}O^3$.
C.....	59.35	59.15
H.....	7.13	7.01

constitue l'anhydride de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique. Il se transforme lentement à l'air humide, rapidement au contact de l'eau bouillante, en un acide $C^7H^{12}O^4$, extrêmement soluble dans l'eau, dont le point de fusion a pu être amené à 84° après de nombreuses cristallisations dans le chloroforme et le pétrole. Cet acide est identique à celui fondant à 85°, obtenu simultanément par M. Béhal (*C. R.*, t. **121**, p. 465) et par Tiemann (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 2176) dans l'oxydation des acides campholéniques;

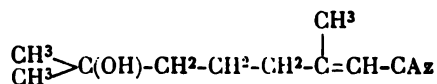
3° Une portion bouillant à 190-210° sous 10 millimètres, qui s'est comportée à l'analyse comme un mélange de l'acide diméthylglutarique et de son anhydride et que l'eau a transformé en acide diméthylglutarique.

En résumé, les seuls produits acides qui ont pris naissance dans l'oxydation sont l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique et son produit d'oxydation, l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique. La distillation dans le vide, en présence de la petite quantité d'acide sulfurique qui avait été dissoute par l'éther, les a transformés, le premier en totalité, le second partiellement, en anhydrides.

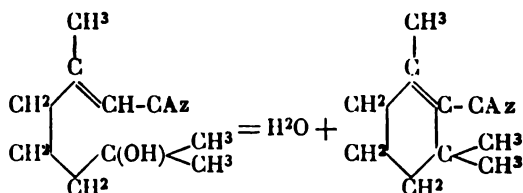
Ces faits sont suffisants pour établir les constitutions cherchées, connaissant celle du lémononitrile.



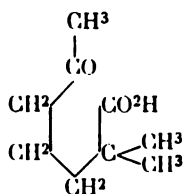
La fixation d'eau donnant le produit liquide bouillant à 152° sous 10 millimètres, s'est faite suivant le schéma



Ce nouveau corps a été ensuite fermé, avec déshydratation, par l'acide sulfurique chaud, en fournissant le nitrile isolémonique



On comprend que l'oxydation de ce nitrile fournisse de l'acide cyanhydrique et l'acide



qu'une oxydation plus avancée convertit successivement en

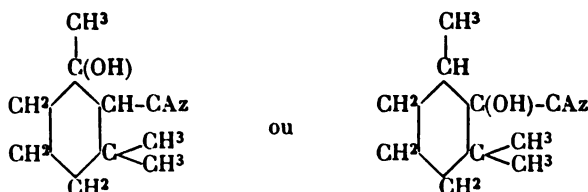


puis en diméthylcétone.

On peut aisément se rendre compte que toute autre explication ne s'accorderait pas avec les produits d'oxydation ci-dessus décrits. Enfin, la formule proposée permet, d'après les beaux travaux de M. V. Meyer sur l'éthérification des acides aromatiques substitués et la saponification de leurs nitriles, de se rendre compte de la très grande résistance de l'isolémononitrile à la saponification.

D'autre part, on voit que l'isolémononitrile ne peut pas présenter de stéréoisomérie, ce qui fait que nous ne pouvons nous prononcer sur l'isomérie que nous avons découverte pour les amides auxquelles il donne naissance.

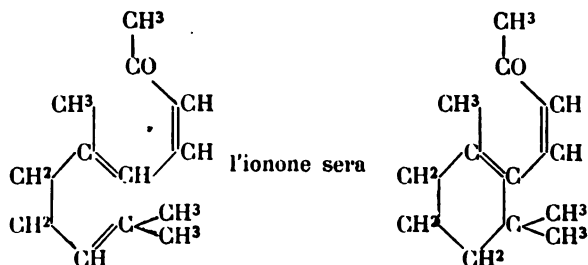
Quant à la constitution du nitrile hydraté saturé, dérivé de l'isolémononitrile, nous la représenterons par l'un des deux schémas

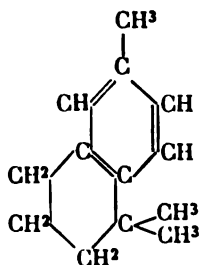


La constitution assignée par MM. Tiemann et Semmler à l'isolémononitrile est inexacte, mais elle diffère peu de la constitution véritable; il est à remarquer que ces savants auraient trouvé la vraie solution de la question s'ils n'avaient pas commencé par admettre des formules fausses pour le lémonal et la méthylhepténone naturelle.

Préparation et constitution de l'ionone et de ses dérivés.

On peut faire les mêmes réflexions au sujet de l'ionone et des nombreux dérivés qui en ont été décrits par M. Tiemann (*Bull.*, 3^e série, t. 9, p. 993). L'ionone est certainement un composé isolémunique, se fermant à partir de la pseudoionone, comme le fait le nitrile isolémunique à partir du nitrile lémonique. Nous avons, en effet, obtenu très aisément l'ionone et avec un rendement de plus de 50 0/0, en isomérisant la pseudoionone exactement de la même manière que le lémononitrile. On peut, par ce procédé, obtenir l'ionone très rapidement et dans des conditions excellentes (l'essence de lémon gras contient environ les trois quarts de son poids de lémonal, qui fournit l'ionone avec un rendement de plus de 25 0/0). L'ionone ainsi obtenue possède, d'ailleurs, toutes les propriétés physiques et organoleptiques indiquées par M. Tiemann. La pseudoionone ayant pour constitution

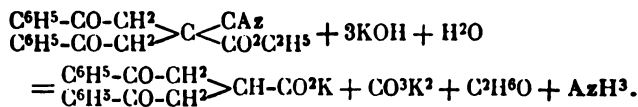




On retrouve aisément dans cet hydrocarbure le squelette atomique du cymène et celui de l'acide diméthylhomophthalique.

N° 150. — Sur l'acide diphénacylcyanacétique;
par **M. T. KLOBB.**

L'action des alcalis sur les éthers diphénacylcyanacétiques diffère suivant qu'on opère en présence de l'eau ou de l'alcool. Une solution aqueuse de potasse n'a pas d'action à froid. Par ébullition avec un excès de potasse à 15 0/0, la molécule se scinde, avec perte d'un carboxyle et dégagement d'ammoniaque, en acide diphénacylacétique



Si, d'autre part, on ajoute un peu de potasse à une solution alcoolique chaude d'éther diphénacylcyanacétique, il se manifeste une coloration bleue que les acides font virer au rouge, transformation sur laquelle nous reviendrons plus loin. Dans aucun cas, en se plaçant dans ces conditions, on ne parvient à isoler l'acide diphénacylcyanacétique lui-même; j'ai déjà signalé ces faits (1) et n'y insisterai pas davantage. On réussit néanmoins à effectuer cette saponification sans réaction secondaire en opérant comme je le fais pour l'éther benzylphénacylcyanacétique (2).

Préparation. — A 4 grammes de diphénacylcyanacétate d'éthyle dissous dans 60 grammes d'acétone, on ajoute la quantité théorique

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1890, 7^e série, t. 8.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1896, 3^e série, t. 15.

de potasse en dissolution dans 30-40 grammes d'alcool. On opère à la température ordinaire et la saponification est instantanée, mais il importe de ne pas laisser réagir l'alcali au delà de quelques secondes, sous peine d'obtenir un acide coloré. On ajoute donc immédiatement 1 litre d'eau et on sature d'acide sulfurique au $1/5^{\circ}$; l'acide cherché se sépare sous forme d'un volumineux précipité blanc. Après quelques heures de repos on essore, on lave soigneusement à l'eau froide et l'on fait sécher à l'étuve à 100° , ou mieux, sur l'acide sulfurique. Si le précipité retenait des traces d'acide sulfurique et si on le séchait à chaud, il deviendrait rouge et toute purification serait impossible. Après dessiccation, il reste une poudre blanche ou d'un blanc rosé, qui pèse $3^{\text{gr}},5$, ce qui fait un rendement presque théorique (94 0/0). On fait recristalliser dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, la majeure partie de l'acide se dépose en petits prismes incolores.

Analyse.

I. Substance.....	0,3191
CO ²	0,8291
H ² O.....	0,1470
II. Substance.....	0,3810
AzH ³	0,019749

	Trouvé	Calculé pour (C ⁶ H ⁵ -CO-CH ³) ² =C $\begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^{\text{II}} \end{smallmatrix}$
C.....	70.85	71.02
H.....	5.11	4.67
Az.....	4.26	4.36

Propriétés. — Cristaux d'une saveur amère, insolubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, plus solubles dans l'acétone. Les sels alcalins, étant solubles dans l'eau, ont une saveur amère bien plus prononcée. Chauffé, cet acide fond à $172-174^{\circ}$ et charbonne à une température plus élevée. Il est remarquable par ses réactions colorées.

La potasse alcoolique le dissout en bleu foncé. En présence des alcalis aqueux et à chaud, il ne se produit qu'une coloration rose, puis le liquide se trouble et laisse déposer des flocons rouges. L'acide sulfurique concentré et froid dissout l'acide diphénacylcyanacétique sans se colorer, mais si l'on chauffe avec précaution, il se manifeste une coloration rose ou rouge qui passe rapidement au vert émeraude. Projetée dans l'eau, cette solution sulfurique

vert foncé donne un précipité rouge cinabre insoluble dans l'eau, que la potasse alcoolique dissout en bleu. Enfin, par exposition à la lumière, les sels alcalins se colorent, quoique lentement, en rose.

Cet acide renferme deux groupes CO; aussi ai-je fait réagir le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de soude en solution alcoolique, dans le but de préparer une hydrazone; mais le mélange se colore promptement en brun, puis en noir, et l'on ne peut en tirer aucun produit défini.



Il est assez difficile d'obtenir ce sel incolore. Pour y parvenir autant que possible, on dissout à chaud 5 grammes d'acide finement pulvérisé dans 100 grammes d'acétone; on ajoute 1/2 volume d'eau et on neutralise par la quantité théorique de CO^3Na^2 pur. On chasse l'acétone par distillation, on passe la solution aqueuse qui reste dans le ballon sur un filtre double pour séparer une substance résinoïde rougeâtre et on abandonne sous une cloche à acide. Du jour au lendemain, le tout se prend en une bouillie cristalline. Les cristaux sont recueillis et séchés à l'air libre; ils constituent de jolies lamelles blanches ou d'un blanc rosé à éclat nacré. Quelquefois la solution est trop colorée pour donner du premier jet un sel blanc; le mieux est alors d'évaporer à sec sous cloche et de reprendre le résidu par l'alcool bouillant; par refroidissement, le sel se dépose en groupe d'aiguilles rayonnant autour d'un centre, mais dépourvues d'éclat nacré. Le sel (obtenu dans la solution acétonique) retient 2 molécules d'eau, dont 1,5 se dégagent à froid dans le vide.

Analyse.

I. 0^{gr}, 7226 de sel hydraté ont donné :

SO^4Na^2	0 ^{gr} , 1316
--------------------------------	------------------------

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $2\text{H}^2\text{O}$.
Na	5.90	6.07

II. 0^{gr}, 7044 de sel hydraté ont perdu dans le vide sec :

H^2O	0 ^{gr} , 0500
----------------------------	------------------------

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.
H^2O	7.09	7.29

III. 0^{gr},6445 de sel déshydraté dans le vide ont donné :

SO⁴Na²..... 0^{gr},1254

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour 1/2 H ² O.
Na.....	6.33	6.53

Chauffé à 95°, il perd aussi 1,5 molécules d'eau (trouvé 7.23 — théorie 7,29) en se colorant en rose. La dernière demi-molécule ne peut se dégager sans décomposition; le sel fond en devenant rouge, puis brun. Les solutions de ce sel ne peuvent être évaporées, même au bain-marie sans se colorer; en même temps elles deviennent alcalines et il y a résinification partielle.

Sel d'ammonium (C¹⁹H¹⁴AzO⁴)AzH⁴ + 2 1/2 H²O.

Il se prépare plus facilement que le sel de soude. On dissout à chaud 5 grammes d'acide dans 100 grammes d'acétone et on ajoute un léger excès d'ammoniaque; aussitôt le sel cherché, qui est insoluble dans l'acétone, se précipite en un épais magma de fines aiguilles qu'on essore à la trompe et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Prismes ou aiguilles peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, plus solubles à chaud, neutres au tournesol. Exposés dans le vide sec, ils perdent 2 molécules d'eau.

Analyse.

0^{gr},8803 de sel ont donné par exposition dans le vide :

H²O..... 0^{gr},0857

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour 2H ² O.
H ² O.....	9.73	9.62

Combustion.

0^{gr},2402 de sel déshydraté dans le vide ont donné :

CO²..... 0^{gr},5806
H²O..... 0,1291

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour 1/2 H ² O.
C.....	65.91	65.70
H.....	5.96	5.47

Le sel retient donc 1,5 molécule d'eau dans le vide sec, comme

le sel de soude. Chauffé à 100°, il se colore en se décomposant; le résidu brun repris par l'alcool donne une solution fluorescente verte. Le dosage de l'azote par le procédé de Will et Varrentrap, ne donne pas de résultat satisfaisant, tandis que l'acide libre se laisse titrer très bien; cela indique la formation, sous l'influence de la chaleur, d'un produit de condensation spécial.

Sel de baryum ($C^{19}H^{14}AzO^4$) $_2$ Ba + H $_2$ O (dans le vide).

S'obtient par double décomposition entre le sel d'ammonium et le chlorure de baryum; c'est un précipité volumineux qui reste longtemps en suspension et qui est formé d'aiguilles microscopiques. Lavé à l'eau froide et séché à l'air libre, il constitue une poudre légère, efflorescente à la température de 18-22° et paraissant contenir de 5 à 7 H $_2$ O. Exposé dans le vide sec jusqu'à poids constant, il retient 1 molécule d'eau.

Analyse.

0^{gr},6182 de sel ont donné :

SO $_4$ Ba.....	0,1788 ^{gr}
-----------------	----------------------

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour 1H $_2$ O.
Ba	17.01	17.23

Ce sel est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sur une substance rouge dérivée de l'acide diphénacylcyanacétique.

La coloration bleue qui se manifeste lorsqu'on ajoute un peu d'alcali à une solution alcoolique chaude d'éther diphénacylcyanacétique, s'accroît en intensité au fur et à mesure du refroidissement. Après un laps de temps variable, la couleur se dégrade et, au bout de quelques jours, passe définitivement au jaune brun. A ce moment on peut isoler du liquide, par un traitement convenable, une substance azotée cristalline blanche, fusible à 275°. La liqueur bleue, étendue d'eau et acidulée, donne un précipité rouge cinabre. En opérant à l'abri de l'air, on n'observe plus rien de semblable, le liquide se colore simplement en brun.

Préparation. — 5 grammes de diphénacylcyanacétate d'éthyle sont dissous dans 200 grammes d'alcool bouillant et additionnés de 10-15 centimètres cubes de soude à 15 0/0. On refroidit aussitôt le

liquide à la température du laboratoire en même temps qu'on y dirige un courant d'air modéré, ou bien on le décante un grand nombre de fois jusqu'à ce que la coloration bleue cesse d'augmenter en intensité. Sans se préoccuper du précipité de carbonate de soude qui s'est formé, on ajoute une grande quantité d'eau et on sature d'acide sulfurique au $1/5^e$; on voit alors se déposer un précipité floconneux rouge. Il convient de ne pas attendre que, par un séjour plus prolongé à l'air, la solution bleue ne vire au gris bleu. Le précipité rouge est lavé à l'eau froide et séché sous cloche en présence d'acide sulfurique; il pèse alors $2^{gr},60$ environ. L'analyse élémentaire montre que ce corps a une composition sensiblement constante, répondant à la formule $(C^{18}H^{15}AzO^3)^n$; elle a été faite sur quatre échantillons différents

Analyse.

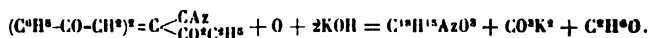
I. Substance.....	0,1850 ^{gr}
CO ²	0,5010
H ² O.....	0,0904
II. Substance.....	0,2248
CO ²	0,6113
H ² O.....	0,1159
III. Substance.....	0,2078
CO ²	0,5607
H ² O.....	0,1029
IV. Substance.....	0,3631
(ont donné 15 ^{cc} ,4 d'azote à 18°,5 et à 748 ^{mm})	
V. Substance.....	0,4766
(ont donné 21 ^{cc} ,2 d'azote à 23° et à 747 ^{mm} ,5)	

	Trouvé.					Calculé pour (C ¹⁸ H ¹⁵ AzO ³) ⁿ .
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C.....	73.83	71.45	73.58	»	»	73.72
H.....	5.42	5.72	5.50	»	»	5.11
Az.....	»	»	»	4.78	4.90	4.77

Propriétés. — Rouge vermillon au moment de sa précipitation, ce corps prend par la dessiccation une teinte rouge brique un peu variable. Insoluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; ces solutions recussent le tournesol bleu; évaporées, elles laissent des vernis amorphes et cassants

de couleur rouge brun. Il s'altère à la lumière; exposé pendant quelques semaines en couche mince aux rayons solaires directs, il se décolore complètement; à la lumière diffuse du laboratoire, cette action est beaucoup plus lente. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en vert émeraude ou vert de chrome. La potasse alcoolique le dissout en bleu. Chauffé, il brunit vers 140° et fond vers 170° en devenant noir, sans que ce point de fusion soit bien net.

Quelle est la constitution de ce corps, c'est ce que je ne chercherai pas à établir quant à présent. Quant à son mode de formation, si l'on observe qu'il ne renferme plus que 18 atomes de carbone, tandis que l'éther diphenacylcyanacétique est en C^{21} , on peut assurément conclure que, sous l'influence de la potasse, le groupe $CO^2C^2H^5$ a d'abord été éliminé. D'un autre côté, la couleur, pour se produire, exige le concours de l'oxygène de l'air. On peut traduire ces deux faits par l'équation



Il est possible aussi que la formule doive être doublée. Des essais cryoscopiques en solution dans le benzène ne m'ont donné jusqu'ici aucun résultat net; d'ailleurs, il reste toujours quelques flocons insolubles qui peuvent fausser les résultats.

Je me propose d'examiner aussi les cristaux blancs, fusibles à 275° , qui représentent le terme ultime de la réaction de la potasse alcoolique sur les éthers diphenacylcyanacétiques.

(École supérieure de pharmacie de Nancy).

N° 151. — Sur un procédé de synthèse d'aldéhydes et d'acides aromatiques au moyen du chlorure d'aluminium; par M. L. BOUVEAULT.

La préparation d'homologues de l'aldéhyde benzylique possédant une constitution déterminée est actuellement une opération souvent impossible et toujours très laborieuse quand on a besoin d'une quantité de produit supérieure à quelques grammes.

Nous disposons actuellement de quatre procédés généraux :

1° La distillation des sels de calcium des acides aromatiques avec de l'oxalate ou du formiate de calcium.

Ce procédé, qui exige pour matière première l'acide correspondant, déjà très difficile à obtenir lui-même, fournit de plus un

mauvais rendement par suite de la formation simultanée d'acétones ;

2° Oxydation des homologues du chlorure de benzyle par les nitrates de plomb ou de cuivre (Grimaux et Lauth). Ce procédé, excellent pour la transformation du toluène en aldéhyde benzylique, est déjà moins avantageux appliqué aux xylènes, et devient inapplicable pour les hydrocarbures plus élevés par suite de la complexité de l'action du chlore sur ces hydrocarbures ;

3° Action de l'acide chlorochromique sur les hydrocarbures (Etard). Ce procédé, d'une application assez délicate, a l'inconvénient de fournir un mélange d'isomères avec les benzènes tri, tétra et pentasubstitués.

Les deux derniers procédés permettent, à l'aide d'un hydrocarbure, de préparer l'aldéhyde ayant le même nombre d'atomes de carbone, c'est-à-dire de remplacer dans un hydrocarbure un groupement CH_3 par le groupement caractéristique COH ; je me suis posé la question d'une manière différente et j'ai cherché, en partant d'un hydrocarbure, à obtenir une aldéhyde possédant un atome de carbone de plus ; en un mot, à substituer un atome d'hydrogène du noyau par le groupement COH .

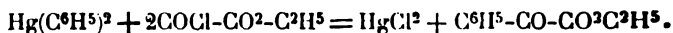
Ce problème a déjà été résolu par Reimer et Tiemann dans le cas particulier des aldéhydes phénols, obtenues dans l'action du chloroforme sur les phénates alcalins.

Dans ses intéressants travaux sur l'acide phénylglyoxylique [*D. ch. G.*, t. 10, p. 429 et 1663 ; t. 12, p. 626 et 1505 ; *Bull. Soc. ch.* (2), t. 28, p. 366 ; t. 29, p. 158 ; t. 30, p. 446, et t. 32, p. 312], Claissen a montré que cet acide se décompose, sous l'influence de la chaleur, en un mélange d'acide et d'aldéhyde benzylique pendant qu'il se dégage de l'acide carbonique mêlé d'oxyde de carbone. J'ai vérifié que cette réaction pouvait être généralisée dans un grand nombre de cas et donnait la plupart du temps des rendements suffisants en aldéhyde pour constituer un procédé de préparation. Restait à obtenir d'une manière pratique les homologues de l'acide phénylglyoxylique. Un procédé consistait à oxyder par le permanganate les cétones aromatiques ; ce procédé, connu depuis longtemps, est général, mais il est long et pénible.

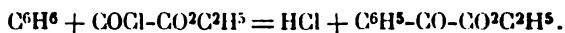
Claissen a indiqué un mode général de préparation de ces acides qui consiste à traiter par l'acide chlorhydrique les cyanures des différents acides aromatiques ; ce procédé ne peut être employé dans l'espèce, car les homologues de l'acide benzoïque sont presque aussi difficiles à obtenir que leurs aldéhydes.

Le même auteur [*D. ch. G.*, t. 12, p. 1505 ; *Bull. Soc. chim.*

(2), t. 32, p. 212] a obtenu le phénylglyoxalate d'éthyle en traitant le mercure phényle par le chloroxalate d'éthyle



Ce procédé généralisé m'aurait conduit sans doute au but proposé, mais j'ai pensé y arriver plus simplement en faisant réagir le chloroxalate d'éthyle sur les divers hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium



Cette réaction se passe presque intégralement dans tous les cas assez nombreux que j'ai eu l'occasion d'examiner. J'avais déjà préparé un certain nombre d'homologues de l'acide phénylglyoxylique et obtenu les aldéhydes correspondantes, quand je me suis aperçu que L. Roser avait, il y a quatorze ans, obtenu par un procédé presque identique les acides phénylglyoxylique et paracrésylglyoxylique [*D. ch. G.*, t. 14, p. 940 et 1750; *Bull. Soc. ch.* (2), t. 36, p. 450; t. 37, p. 69]. Il remplaçait par le chloroxalate d'amylo, d'après lui plus aisé à obtenir, le chloroxalate d'éthyle qu'il n'avait pu se procurer en quantité suffisante. Il est juste d'ajouter que Roser ne put obtenir l'acide phénylglyoxylique en quantité suffisante pour en faire l'analyse et dut se contenter de le caractériser par une réaction colorée. Quant à l'acide paracrésylglyoxylique, il l'a obtenu en plus grande quantité, mais il n'a pu réussir à le purifier, car son produit contient 1,5 0/0 de carbone en plus que n'en comporte la théorie; il attribue cette impureté à une altérabilité que je n'ai pas constatée.

Les très mauvais résultats obtenus par Roser tiennent à deux raisons : la première est que son chloroxalate d'amylo, comme l'a fait remarquer M. Anschütz (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 254, p. 30), était très impur et en contenait peut-être fort peu; la seconde, c'est que le remplacement du chloroxalate d'éthyle par celui d'amylo donne souvent de mauvais résultats et, en particulier, comme j'ai eu l'occasion de le vérifier, dans la préparation de l'acide phénylglyoxylique.

J'ai, pour ma part, préparé les éthers éthyliques de divers homologues de l'acide phénylglyoxylique avec des rendements toujours supérieurs à 70 0/0, et cela à l'aide du chloroxalate d'éthyle que j'ai pu obtenir en grande quantité en me servant du procédé donné par M. Anschütz [*D. ch. G.*, t. 19, p. 2158; *Bull. Soc. ch.* (2), t. 47, p. 58].

Préparation des éthers éthyliques des homologues de l'acide phénylglyoxylique. La manière d'opérer étant à peu près toujours la même, j'indiquerai, comme exemple, la préparation du phénylglyoxalate d'éthyle.

On introduit dans un ballon de 1 litre relié à un réfrigérant ascendant, 140 grammes de chlorure d'aluminium (1 mol.), 90 grammes de benzène cristallisable et 200 grammes de sulfure de carbone bien sec. On chauffe légèrement au bain marie vers 40-50°, puis on fait tomber goutte à goutte, à l'aide d'un tube à brome, 136 grammes de chlorure d'éthyle oxalyle. Il faut agiter fréquemment. L'acide chlorhydrique se dégage régulièrement pendant toute la durée de l'expérience; le dégagement cesse presque aussitôt après l'introduction des dernières gouttes. On constate qu'il s'est dégagé très exactement une molécule d'acide chlorhydrique. Le chlorure d'aluminium s'est liquéfié pendant la réaction, il redevient solide quand elle est terminée et que le mélange s'est refroidi; il se forme des cristaux qui constituent une combinaison de AlCl_3 et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CO}^2\text{C}_2\text{H}_5$. La formation de cette combinaison immobilise le chlorure d'aluminium au fur et à mesure de la formation de l'éther, c'est pourquoi il est nécessaire d'employer au moins une molécule de ce sel.

La combinaison double est très peu soluble dans le sulfure de carbone; elle est décomposée par l'eau qui dissout le sel et met l'éther en liberté. L'huile qui se sépare est lavée à l'eau faiblement chlorhydrique, puis à l'eau pure et distillée dans le vide. Elle est constituée exclusivement par le phénylglyoxalate d'éthyle dont on obtient de 120 à 130 grammes. Ce mode opératoire, comme d'ailleurs toutes les opérations au chlorure d'aluminium, est extrêmement rapide et commode et permet d'obtenir les corps en aussi grande quantité que l'on veut.

J'ai constaté que cette méthode de préparation des éthers glyoxyliques s'applique à nombre d'hydrocarbures aromatiques; elle donne également des résultats avec les éthers oxydes des phénols et polyphénols, mais non pas avec les phénols eux-mêmes, ni avec les éthers acides des polyphénols.

Quand on opère sur un éther de phénol, il est préférable de le mettre dans le ballon avec tout le chloroxalate d'éthyle et le sulfure de carbone et d'ajouter peu à peu le chlorure d'aluminium au moyen d'un large tube. On évite ainsi la présence d'un excès de ce dernier qui pourrait opérer des désalcoylations.

Saponification des éthers des acides phénylglyoxyliques. — On introduit dans une capsule l'éther à saponifier avec un léger excès

de soude à 10 0/0 et on porte à l'ébullition; au bout de quelques minutes tout est dissous et la saponification est intégrale. Quand on emploie, au contraire, la soude ou la potasse alcoolique, une partie importante est décomposée en même temps que la liqueur se colore fortement.

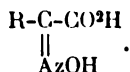
Pour avoir les acides à l'état de liberté, il n'y a qu'à acidifier la liqueur avec un acide minéral et à l'agiter avec l'éther. La plupart de ces acides cristallisent très aisément en retenant une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100° dans le vide. Tous sont des acides très énergiques qui ne sont pas déplacés par l'acide acétique.

Transformation des acides phénylglyoxyliques homologues en acides ou en aldéhydes. — Quand on soumet ces acides à l'action de la chaleur sèche, ils se comportent à la manière de l'acide phénylglyoxylique, ils dégagent un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique et il distille un mélange de l'aldéhyde et de l'acide correspondants. Dans le cas des acides phénylglyoxylique et paracrésylglyoxylique, il se fait à peu près autant d'acide que d'aldéhyde, mais dans le cas des acides anisoylcarbonique et veratroylcarbonique, on obtient presque exclusivement les acides correspondants, surtout dans le dernier cas.

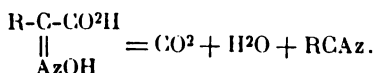
Je me suis proposé de réaliser à volonté la transformation des acides glyoxyliques, soit en acides, soit en aldéhydes aromatiques.

La première partie de la question peut être aisément tranchée en passant par l'intermédiaire des nitriles.

Si, en effet, on traite les sels neutres alcalins des acides glyoxyliques de la série aromatique par le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse, on obtient les acides oximés de formule générale.



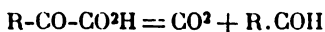
Ces acides se décomposent aisément quand on les chauffe au-dessus de leur point de fusion en perdant à la fois de l'acide carbonique et une molécule d'eau, suivant l'équation



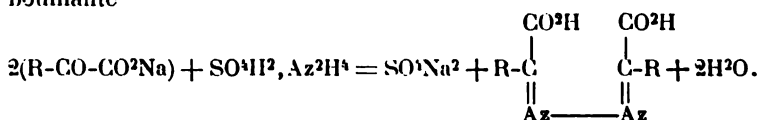
Dans certains cas, cette décomposition se fait spontanément, comme l'a observé M. Garelli (*Gazz. chim. ital.*, t. 20, p. 692), pour les oximes des acides anisoylcarbonique et veratroylcarbonique.

Les nitriles de la série aromatique seront ainsi très aisément obtenus ; leur saponification pourra toujours être réalisée au moyen du procédé que j'ai indiqué en 1892 [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 9, p. 368], et dont M. V. Meyer vient de vérifier l'exactitude dans ses beaux travaux sur les nitriles difficilement saponifiables [*D. ch. G.*, t. 29, p. 830; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 16, p. 1096].

Afin de préparer les aldéhydes en réalisant sur les acides glyoxyliques exclusivement la réaction

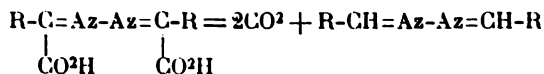


je me suis adressé à l'hydrazine dont j'ai fait réagir le sulfate sur les acides glyoxyliques dissous dans 2 molécules de soude. On chauffe pendant quelques instants à l'ébullition et après refroidissement, on traite par un excès d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des acides hydrazones, de couleur jaune, assez mal cristallisés, presque insolubles dans tous les dissolvants, légèrement solubles dans l'eau bouillante



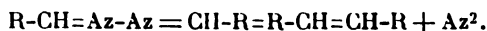
Tous ceux de ces acides que j'ai analysés contenaient une molécule d'eau de cristallisation qu'ils n'ont pas perdue à 100°.

Quand on chauffe ces acides avec précaution, ils perdent leur eau vers 150°; puis, à une température quelque peu supérieure, ils commencent à perdre de l'acide carbonique, la décomposition est totale quand on les a maintenus pendant une heure à 180-200°.



Les hydrazones ainsi obtenues sont de beaux corps jaunes, très aisément cristallisables, celles qui sont dérivées des hydrocarbures les plus simples, distillent dans le vide sans décomposition; au contraire, celles qui dérivent des éthers de phénols se décomposent pour la plupart.

Si l'on distille ces hydrazones à la pression ordinaire, elles se décomposent en azote et stilbènes substitués symétriques.



Cette réaction, découverte par M. Curtius sur l'hydrazone de

L'aldéhyde benzylique, peut être généralisée et servir de préparation aux divers stillbènes, car toutes les réactions que je viens de décrire se font avec de très bons rendements.

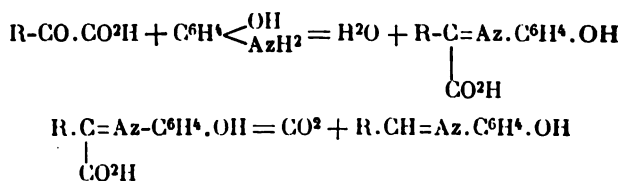
J'espérais que l'ébullition de ces hydrazones avec l'acide sulfurique étendu aurait régénéré le sulfate d'hydrazine et mis en liberté les aldéhydes.

L'acide à 15 0/0 est sans action à sa température d'ébullition; un acide plus concentré dissout les hydrazones sans les dédoubler. On arrive cependant au but en chauffant ces hydrazones à 140-150°, en tube scellé, avec l'acide sulfurique à 15 0/0, mais une partie de l'aldéhyde est détruite et les rendements sont mauvais.

Il fallait donc chercher un composé amidé ayant assez d'affinité pour le carbonyle des acides glyoxyliques, mais donnant un dérivé imidé d'aldéhyde dont la décomposition fût plus aisée que celle des hydrazones.

Le paramidophénol permet de transformer aisément les acides glyoxyliques en aldéhydes.

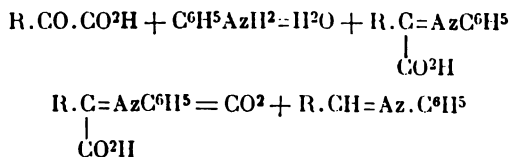
Le composé amidophénylimidé, qui prend naissance



est décomposé déjà à froid par les acides étendus. Malheureusement, les rendements ne sont pas bons et il se forme beaucoup de résines dues à l'oxydation du paramidophénol.

J'ai trouvé en l'aniline un réactif très commode me permettant de réaliser quantitativement la transformation cherchée.

Les acides glyoxyliques se combinent à l'aniline avec un **vif dégagement** de chaleur. Si l'on chauffe le sel obtenu en **présence** d'un excès d'aniline, à l'ébullition de cette dernière, il se **transforme** en un acide phénylimidé que la température élevée **décompose** aussitôt en acide carbonique et phénylimide. Les deux **réactions**



se passent simultanément et il distille un mélange d'eau et d'ani-

line en même temps que l'acide carbonique se dégage abondamment.

Les phénylimides que j'ai ainsi préparées sont des corps extrêmement stables, distillant sans altération dans le vide à des températures élevées.

Pratiquement, pour les obtenir, il suffit de traiter l'acide glyoxylique brut par un excès d'aniline, de chauffer tant qu'il se dégage de l'acide carbonique et de l'eau, puis de soumettre à la distillation dans le vide, la phénylimide se séparant très aisément de l'aniline, grâce à son point d'ébullition beaucoup plus élevé.

Pour obtenir, à l'aide des phénylimides, les aldéhydes correspondantes, il suffit de dissoudre dans l'acide sulfurique à 25 0/0 et de chauffer quelque temps au bain-marie. Quand on opère sur une quantité un peu forte, il vaut mieux se servir d'acide chlorhydrique pour éviter d'être gêné par le sulfate d'aniline, peu soluble. On additionne le mélange de deux fois son volume d'eau, on agite ensuite la liqueur avec de l'éther qui, après distillation, laisse l'aldéhyde. Il suffit de faire subir à cette dernière une distillation dans le vide pour l'avoir à l'état de pureté parfaite.

Dans un prochain mémoire, j'indiquerai la préparation d'un certain nombre d'aldéhydes obtenues par ce procédé.

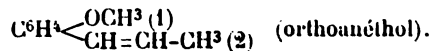
N° 152. — Sur deux isomères de l'anéthol ;
par M. Charles MOUREU.

L'anéthol, principe immédiat que renferme en abondance l'essence d'anis, est identique au parapro-pénylanisol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$.

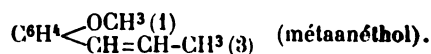
Cette constitution ressort nettement de la belle synthèse qu'en fit l'Erkin en 1877, en soumettant à la distillation sèche l'acide méthyl-parapropiocupmarique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$. La forme allylique

appartient, au contraire, à l'estragol (paraallylanisol), que M. Grimaux a récemment transformé en anéthol au moyen de la potasse alcoolique.

La présente note a pour objet la préparation synthétique et l'étude de deux nouveaux anéthols. L'un d'eux est l'orthopropénylanisol



L'autre est le métapropénylanisol



J'ai suivi une méthode analogue à celle qui m'a conduit dernièrement à la synthèse de l'isosafron en partant du pipéronal.

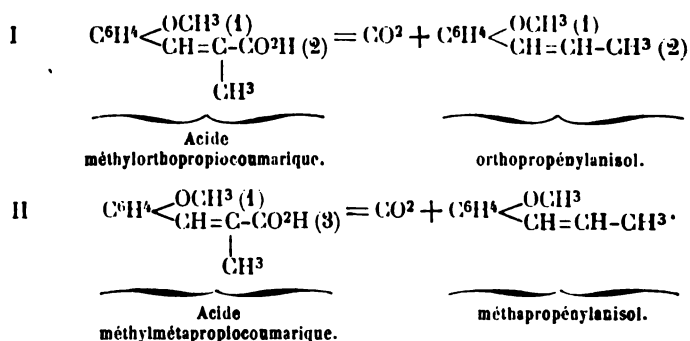
On fait réagir à chaud l'anhydride propionique et le propionate de soude sec soit sur l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque



soit sur l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque



Pendant toute la durée de l'opération, il se dégage de l'acide carbonique, provenant de la décomposition de l'acide non saturé qui a pris naissance conformément à la réaction générale de Perkin, acide méthylorthopropiocoumarique ou acide méthylmétapropiocoumarique. En même temps, il y a production du composé propénylique correspondant, orthopropénylanisol ou métapropénylanisol :



Voici le mode opératoire :

On chauffe au bain d'huile, au réfrigérant à reflux, poids égaux d'aldéhyde (1), d'anhydride propionique et de propionate de soude

(1) On prépare les deux aldéhydes méthoxybenzoïques en chauffant pendant vingt heures, au réfrigérant à reflux, le dérivé sodé de l'aldéhyde oxybenzoïque correspondant avec de l'iodure de méthyle en excès en solution méthyllique. Après distillation de l'alcool méthyllique, le résidu est entraîné par la vapeur d'eau. L'huile qui passe est lavée à la soude diluée et purifiée par l'intermédiaire de la combinaison bisulfite.

sec. Le dégagement d'acide carbonique, très rapide au début, devient très lent après la première demi-heure. Au bout de six heures, on arrête l'opération et on fait passer dans la masse refroidie un courant de vapeur d'eau. Celle-ci décompose l'anhydride en excès et entraîne l'acide propionique formé, l'aldéhyde qui n'a pas réagi et le propénylanisol qui a pris naissance. La liqueur distillée est alcalinisée par la soude et épuisée à l'éther, qui dissout le propénylanisol et l'aldéhyde. On agite la solution éthérée avec du bisulfite de soude pendant plusieurs jours, afin d'éliminer complètement l'aldéhyde. Le propénylanisol ainsi purifié est desséché sur le chlorure de calcium et soumis à la rectification.

I. — L'*orthoanéthol* (orthopropénylanisol) bout à 220-223° (non corr.) sous la pression normale. C'est un liquide dont l'odeur est analogue à celle du vétratol. Sa densité à 0° est 1,0075 $\left(\frac{1,0937}{1,0855}\right)$. Il ne se solidifie pas lorsqu'on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle à - 23°. En solution chloroformique et à 0°, il absorbe immédiatement 1 molécule de brome.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,3932	0,2357
H ₂ O	0,2939	0,1823
CO ₂	1,1693	0,7010

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	C ⁶ H ⁴ < $\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ (1)
H.....	8.30	8.58	8.10
C.....	81.10	81.11	81.08

En traitant par le carbonate de soude le produit d'addition de l'acide iodhydrique à l'acide non saturé C⁶H⁴ < $\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^4 \end{smallmatrix}$.CO²H (2), Perkin a obtenu un composé non saturé C⁶H⁴ < $\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ (1), ayant pour densité 0,9972 à 15° et bouillant à 222-223° (1).

D'après ces constantes physiques, très rapprochées de celles de l'*orthoanéthol*, notre produit et celui du savant anglais paraissent identiques. D'ailleurs, si le corps de Perkin n'était pas un propénylanisol, il ne pourrait être qu'un allylanisol, et alors il devrait bouillir environ 16° plus bas que l'*orthoanéthol*, soit à 206°.

(1) D. ch. G., t. 44, p. 515.

II. — Le *métaanéthol* (méta-propénylanisol) est un liquide qui distille à 226-229° (non corr.) sous la pression ordinaire. Son odeur rappelle assez exactement celle de la résine éléni. Il a pour densité 1,0013 à 0° ($\frac{1,0870}{1,0855}$). Il ne se solidifie pas à -23°. A 0° et en solution chloroformique, il absorbe immédiatement 1 molécule de brome. Les analyses ont donné les chiffres suivants :

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,1881 ^{gr}	0,3536 ^{gr}
H ₂ O.....	0,1486	0,2711
CO ₂	0,5603	1,0520

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	C ⁶ H ⁴ < $\frac{\text{OCH}^3}{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3}$
H.....	8.77	8.52	8.11
C.....	81.23	81.13	81.08

III. — Les acides non saturés correspondants (acides méthyl-propiocoumariques) ne diffèrent des deux anéthols que par les éléments de l'acide carbonique en plus. Il est facile de les retrouver parmi les produits de la réaction.

A cet effet, le résidu liquide, après l'entraînement par la vapeur d'eau (voir plus haut), est rendu alcalin par la soude, filtré et additionné d'acide chlorhydrique en léger excès. L'acide non saturé se sépare rapidement. On l'essore à la trompe et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool à 80°.

L'acide méthylorthopropiocoumarique ainsi obtenu se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 107-108°. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau à l'ébullition. Son sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante en très fines aiguilles qui se colorent lentement à l'air.

Dosage d'argent.

Substance.....	0,2138 ^{gr}
Argent (par calcination).	0,0771

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour
		C ⁶ H ⁴ < $\frac{\text{OCH}^3}{\text{C}^2\text{H}^3\text{CO}^2\text{Az}}$
Ag.....	36.2	36.1

Cet acide est identique à celui déjà préparé par Perkin et Flechter (1).

L'acide méthylmétapropiocuparique forme de longues aiguilles brillantes, fusibles à 92-93°,5. Ce nouvel acide est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,2348	0,2444
H ² O	0,1436	0,1467
CO ²	0,5950	0,6207

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	C ⁹ H ⁶ < C ⁹ H ⁴ . CO ² H. OCH ³
H	6.80	6.66	6.25
C.....	69.1	69.26	68.75

Remarque. — L'orthoanéthol et le métaanéthol n'ont pas encore été rencontrés dans la nature. Au contraire, le paraanéthol s'y trouve en abondance ; un travail récent et très complet de MM. Bouchardat et Tardy a établi notamment que l'essence d'anis du commerce en renfermait au moins 95 0/0. Nous pensons toutefois que les deux nouveaux anéthols doivent exister dans certaines essences végétales et, de préférence, l'isomère ortho, les dérivés méta étant, comme on sait, peu répandus dans la nature.

N° 153. — Acide quinone-o.-aminobenzoïque
C⁶H³O².AzHC⁶H⁴CO²H (I) ; par M. Charles ASTRE.

Lorsqu'on prépare, comme nous l'avons indiqué (2), l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque, l'alcool d'où s'est séparé ce corps est fortement coloré en rouge brun et fournit par l'évaporation un résidu noir, très soluble dans l'éther acétique, alors que l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque y est à peu près insoluble.

Pour purifier le corps obtenu par évaporation de l'éther et le débarrasser de l'excès d'acide o.-aminobenzoïque ou de l'excès de quinone qu'il peut renfermer, on le dissout dans la potasse au 1/10° et l'on ajoute à la solution, jusqu'à acidité, de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique étendus.

(1) *Chem. Soc.*, t. 39, p. 446.

(2) *Comptes rendus*, t. 120, p. 684.

Il se précipite ainsi un produit brun, tandis que la benzoquinone ou l'acide o.-aminobenzoïque restent dissous.

Le précipité, lavé d'abord à l'acide acétique au 1/10^e, puis à l'eau, est dissous dans l'éther acétique qui laisse l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque à l'état insoluble.

L'éther acétique, évaporé au bain-marie, donne un résidu noir dont la composition en centièmes répond à de la benzoquinone, dont un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupement monovalent $\text{AzHC}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H}$.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,2055
CO ²	0,4815
H ² O.....	0,083

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ³ O ² .AzHC ⁶ H ⁴ CO ² H.
C.....	63.895	64.19
H.....	4.48	3.70

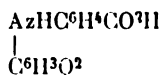
Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,203
Volume de l'azote recueilli.....	10 ^{cc} ,5
H.....	760 ^{mm} ,3
t.....	19°
Azote.....	0 ^{gr} .0120756

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Azote.....	5.93	5.76

La constitution de ce corps, d'après ce qui a été dit au sujet de l'acide quino-di-o.-aminobenzoïque, peut être exprimée par la formule



On voit donc que, dans l'action de l'acide o.-aminobenzoïque sur la benzoquinone en liqueur alcoolique, il se produit simultanément deux dérivés quinoniques : l'acide quinone-o.-aminobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2\text{AzHC}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H}$, et l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2(\text{AzHC}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H})^2$.

En faisant agir l'acide m.-aminobenzoïque et l'acide p.-amino-

benzoïque sur la benzoquinone, nous avons pu également préparer l'acide quinone-di-m.-aminobenzoïque, l'acide quinone-di-m.-aminobenzoïque-m.-imidobenzoïque $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} AzC^6H^4CO^2H \\ O \\ (AzHC^6H^4CO^2H)^2 \end{array} \right.$ et l'acide quinone-di-p.-aminobenzoïque.

N° 154. — Action de l'acide o.-amino-benzoïque sur la trichloroquinone (II) ; par M. Charles ASTRE.

Voulant nous assurer si les dérivés chlorés de la benzoquinone peuvent, par l'action des acides aminobenzoïques, fournir des composés résultant de la substitution de un ou deux groupements $AzH.C^6H^4.CO^2H$ à un ou deux atomes de chlore ou d'hydrogène, et si la constitution de ces dérivés est identique à celle des corps que nous avons déjà étudiés (1), nous avons essayé l'action de l'acide o.-aminobenzoïque sur la trichloroquinone.

Nous avons d'abord traité 6^{gr},345 (3 mol.) de trichloroquinone dissous dans 600 centimètres cubes d'alcool à 70° par 2^{gr},74 (2 mol.) d'acide o.-aminobenzoïque dissous dans 100 centimètres cubes du même liquide.

En mêlant les deux solutions bouillantes, la liqueur obtenue prend une coloration rouge violacé intense et, après quelques minutes, on voit apparaître des aiguilles cristallines sur les bords du liquide.

La quantité de produit cristallisé qui se forme ainsi au moment du mélange des liqueurs n'augmente pas sensiblement quand on chauffe pendant plusieurs heures dans un appareil à reflux, et l'opération ainsi conduite ne donne que des quantités très faibles de produit.

L'imperfection du mode opératoire tel qu'il vient d'être décrit tient en premier lieu à ce que la trichloroquinone étant très peu soluble dans l'alcool à 70°, on doit employer une grande quantité de ce dissolvant, et en second lieu à ce que le produit obtenu est un peu soluble dans l'alcool à 70°.

Ayant remarqué que la trichloroquinone était très soluble dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther acétique, mélange dans lequel le dérivé fourni par la trichloroquinone et l'acide aminobenzoïque était peu soluble, nous avons répété l'opération de la manière suivante :

6^{gr},345 (3 mol.) de trichloroquinone, dissous dans 90 centimètres

(1) *Comptes rendus*, t. 120, p. 681 et 878.

cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther acétique, ont été additionnés de 2^{gr},74 (2 mol.) d'acide ortho-aminobenzoïque dissous dans 30 centimètres cubes du même dissolvant, et le tout a été chauffé à 70-80° au bain-marie pendant six heures.

Au moment où l'on mêle les liqueurs, il se produit une coloration rouge violacé intense et, après quelques minutes de chauffe, on voit apparaître de très fines aiguilles dont la quantité est abondante après quelques heures.

Ces cristaux, recueillis sur un filtre, sont lavés avec un mélange à parties égales d'alcool à 70° et d'éther acétique, jusqu'à ce que le liquide filtré soit coloré en jaune orangé et ne présente plus la moindre teinte violette ; ce résultat n'est atteint qu'au bout d'un temps fort long.

Le produit ainsi lavé a été séché d'abord dans le vide en présence de l'acide sulfurique, puis à l'étuve à 105°. Il a donné les nombres suivants à l'analyse :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,2025
CO ²	0,399
H ² O.....	0,068

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ Cl ⁴ O ² (AzH-C ⁶ H ⁴ .CO ² H ²).
C.....	53.73	53.69
H.....	3.73	2.68

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,202
Volume de l'azote recueilli.....	12 ^{cc} ,5
H.....	757 ^{mm} ,7
t.....	17°
Azote.....	0 ^{gr} ,014444

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Azote.....	7.15	6.27

Dosage du chlore.

	I.	II.
Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,224	0 ^{gr} ,2085
Chlorure d'argent.....	0,151	0,143
Chlore.....	0,0373423	0,0353782

soit en centièmes :

	Trouvé		Théorie.
	I.	II.	
Chlore.....	16.66	16.96	15.88

Ce corps répond donc à la composition d'un dérivé chloroquinonique, résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore de la trichloroquinone par deux groupements $\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ (1). On peut le désigner sous le nom d'acide dichloroquinone-di-o.-aminobenzoïque.

Ce corps a donc une constitution différente de celle assignée par Schultz et Neuhoﬀer (2) au dérivé qu'ils ont obtenu en faisant agir l'aniline sur la trichloroquinone, et qui résulte de la substitution de deux groupements $\text{AzH.C}^6\text{H}^5$ à deux atomes de chlore de la trichloroquinone.

Le composé $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2(\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2$ devient pâteux vers 300° . Chauffé à 320° dans un tube à essai, il se décompose en se boursouﬄant et émet des vapeurs qui se condensent en une poudre bleue sur les parties froides du tube.

Assez soluble dans l'alcool et l'éther acétique, avec lesquels il donne une solution jaune verdâtre, il est très peu soluble dans l'eau et l'éther ordinaire et totalement insoluble dans le chloroforme, le benzène et la ligroïne.

Avec l'acide sulfurique, il donne une solution d'un rouge groseille intense, d'où l'eau le précipite sous la forme de flocons brun verdâtre.

Il était intéressant de voir si d'autres acides aminés se comportaient comme l'acide o.-aminobenzoïque ; nous avons, dans ce but, en collaboration avec M. Stévignon, étudié l'action de l'acide o.-aminocinnamique sur la trichloroquinone. Cette étude fera l'objet d'une prochaine note.

N° 155. — Action de l'acide o.-aminocinnamique sur la trichloroquinone (III) ; par MM. Ch. ASTRE et H. STÉVIGNON.

En faisant agir l'acide o.-aminobenzoïque sur la trichloroquinone, l'un de nous a obtenu un dérivé résultant de la substitution de deux groupements monovalents $\text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}$ à un atome d'hydrogène et un atome de chlore de la trichloroquinone. Il a fait

(1) Nous nous proposons d'étudier ultérieurement les dérivés fournis par la mono- et la dichloroquinone dans les mêmes conditions.

(2) *D. ch. G.*, t. 10, p. 1792.

remarquer que ce composé avait une constitution bien différente de celle que Schultz et Neuhöffer attribuent au corps qu'ils ont obtenu par l'action de l'aniline sur la trichloroquinone, lequel résulte de la substitution dans la trichloroquinone de deux groupements $\text{AzH-C}^6\text{H}^5$ à deux atomes de chlore.

Voulant généraliser le fait observé avec l'acide o.-aminobenzoïque, nous avons fait agir l'acide o.-aminocinnamique sur la trichloroquinone et avons obtenu les résultats suivants :

Acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique
 $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2(\text{AzH-C}^6\text{H}^4\text{-CH=CH-CO}^2\text{H})^2$.

En mélangeant, bouillantes, une solution de 6^{gr},345 (3 mol.) de trichloroquinone dans un mélange à parties égales d'alcool à 70° et d'éther acétique avec une solution de 3^{gr},260 d'acide o.-aminocinnamique dans le même liquide, on obtient une liqueur violacée qui, chauffée au bain-marie dans un appareil à reflux, ne tarde pas à laisser déposer un précipité qui devient assez abondant au bout de vingt-quatre heures de chauffe, tandis que le liquide conserve sa couleur violette.

Ce précipité, recueilli sur un filtre, a été lavé avec le mélange à parties égales d'alcool à 70° et d'éther acétique jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus la moindre trace de coloration violette. Il a été ensuite séché d'abord dans le vide en présence d'acide sulfurique, puis à l'étuve à 100° et enfin soumis à l'analyse.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.
Poids de la substance.....	0,3217 ^{gr}	0,251 ^{gr}
CO ²	0,677	0,532
H ² O.....	0,1204	0,0996

soit en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théorie.
C.....	57.39	57.80	57.71
H.....	4.15	3.96	3.20

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	6 ^{gr} ,293
Volume de l'azote recueilli.....	16 ^{cc}
H.....	754 ^{mm} , 7
t.	20°
Azote.....	0 ^{gr} ,018086

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Azote.....	6.17	5.61

Dosage du chlore.

	I.	II.
Poids de la substance... ..	0 ^{gr} ,279	0 ^{gr} ,221
Chlorure d'argent.....	0,168	0,128
Chlore.....	0,04156	0,03166

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Chlore.....	14.89	14.32	14.22

Ces différents chiffres nous conduisent à attribuer au corps qui vient d'être analysé la formule $C^6Cl^2O^2(AzH-C^6H^4-CH=CH-CO^2H)^2$ et à le dénommer par suite acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique.

Ce corps résulte donc de la substitution dans la trichloroquinone d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore par deux groupements monovalents ($AzH-C^6H^4-CH=CH-CO^2H$). Ce produit est une poudre amorphe, se décomposant avant de fondre, insoluble dans tous les dissolvants neutres, soluble seulement dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il donne un liquide fortement coloré en violet.

Acide trichloroquinone-o.-aminocinnamique

Les eaux-mères violacées, ayant laissé déposer le composé précédent, ont été évaporées à siccité et le résidu repris par l'alcool à 76°, qui a laissé à l'état insoluble l'acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique qu'il pouvait contenir; il a été ensuite épuisé longuement à l'eau bouillante qui a enlevé l'excès de trichloroquinone ou d'acide aminocinnamique qui pouvait y exister.

Ainsi purifié, il a été, après dessiccation, soumis à l'analyse, qui a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,2278
CO ²	0,401
H ² O.....	0,056

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C	48.003	48.32
H	2.73	2.14

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,510
Volume d'azote recueilli.....	16 ^{cc} ,5
H.....	756 ^{mm} ,2
t.....	30°
Azote.....	0 ^{gr} ,017797

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Azote.....	3.49	3.75

Dosage du chlore.

	I.	II.
Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,2405	0 ^{gr} ,220
Chlorure d'argent.....	0,284	0,260
Chlore.....	0,07025	0,06432

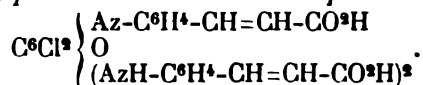
soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Chlore.....	29.14	29.22	28.59

Ces analyses montrent que le dérivé en question répond à la formule $C^6Cl^3O^2.AzH.C^6H^4.CH=CH.CO^2H$; nous le désignerons donc sous le nom d'acide trichloroquinone-o.-aminocinnamique.

Il résulte de la substitution dans la trichloroquinone de l'atome d'hydrogène par le groupement monovalent $AzH.C^6H^4.CH=CH.CO^2H$. Ce composé présente une importance théorique incontestable; il montre, en effet, que si on opère avec les acides aminocinnamiques une seule substitution dans la trichloroquinone, c'est aux dépens de l'atome d'hydrogène que se fait cette substitution.

L'acide trichloroquinone-o.-aminocinnamique se présente sous forme d'une masse pâteuse si on élève sa température vers 55°; à la température ordinaire, il constitue une masse noire très dure qui, pulvérisée, donne une poudre brillante de même couleur. Il est soluble dans l'éther acétique, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acide sulfurique, etc., etc., insoluble dans l'eau froide, le benzène, la ligroïne, etc.

Acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique-o.-imidocinnamique

Lorsqu'on mélange, bouillantes, des solutions dans l'acide acétique cristallisable de trichloroquinone et d'acide o.-aminocinnamique pris dans les mêmes proportions que précédemment, on obtient immédiatement un liquide fortement coloré en rouge brun, laissant déposer, au bout de peu de temps, un précipité devenant de plus en plus abondant lorsqu'on chauffe le mélange pendant trois jours au bain-marie dans un appareil à reflux. Ce précipité recueilli, purifié par des lavages à l'acide acétique cristallisable d'abord, puis à l'acide acétique au 1/10^e ensuite, desséché et analysé, s'est montré identique à celui qui se dépose dans le mélange d'alcool et d'éther acétique ; en un mot, c'est de l'acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique.

Les eaux-mères acétiques ont été évaporées à siccité et le résidu purifié par des lavages prolongés à l'eau bouillante. Nous avons obtenu de cette façon une poudre amorphe brun rougeâtre que nous avons séchée d'abord dans le vide, puis à l'étuve à 100°.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,2711
CO ²	0,62597
H ² O.....	0,0883

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	62.08	61.49
H.....	3.74	3.57

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,377
Volume de l'azote recueilli.....	24 ^{cc}
H.....	755 ^{mm}
t.....	25°
Azote.....	0 ^{gr} ,026564

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Azote.	7.04	6.52

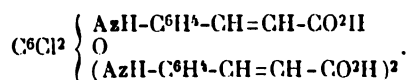
Dosage du chlore.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,271
Chlorure d'argent.....	0,121
Chlore.....	0,02993

soit en centièmes :

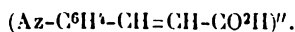
	Trouvé.	Théorie.
Chlore.....	11.04	11.02

Ces différents dosages nous conduisent à attribuer la formule suivante au dérivé que nous venons d'analyser :



En nous conformant au mode d'appellation indiqué par M. Astre(1), nous le désignerons sous le nom d'acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique-o.-imidocinnamique.

Il résulte de la substitution dans la trichloroquinone de deux groupements monovalents $\text{AzH-C}^6\text{H}^4\text{-CH=CH-CO}^2\text{H}$ à un atome d'hydrogène et un atome de chlore, ce composé ayant subi une troisième substitution consistant dans le remplacement d'un atome d'oxygène cétonique par le groupement bivalent



Ce corps est en poudre amorphe brun rougeâtre, insoluble dans l'eau, le benzène, la ligroïne, le chloroforme, etc., soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, l'acide acétique, l'acide sulfurique, etc.

Cette étude nous permet donc de généraliser le fait observé avec l'acide orthoaminobenzoïque et de faire ressortir plus nettement la différence qui existe entre l'action sur la trichloroquinone des acides aminés, d'une part, et des amines à fonction simple, d'autre part.

De plus, l'existence de l'acide dichloroquinone-di-o.-aminocinnamique-o.-imidocinnamique confirme les expériences déjà faites par MM. Ville et Astre avec les acides aminobenzoïques et la quinone. Elle est une preuve nouvelle à l'appui de l'opinion qui consiste à considérer la benzoquinone comme une dicétone.

(1) *Thèse de doctorat ès sciences*, 1896, p. 14.

N° 156. — Sur quelques phénylsulfamides;
par M. Ch. RABAUT.

J'ai montré dans une précédente note (*Bull.*, 1895, p. 633) la résistance à l'oxydation du phénylsulfoorthoamidotoluène, j'ai continué cette étude sur d'autres sulfamides aromatiques qui m'ont donné les résultats suivants :

Phénylsulfo-para-amidotoluène $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}_{(4)} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$. — Obtenu par l'action de $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ sur la paratoluidine; cristaux blancs fondant à 122° , Wallach et Huth indiquent 120° (*Berichte*, t. 9, p. 427).

A l'analyse, j'ai obtenu :

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}_{(4)} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$.
Az 0/0.....	5.80	5.66
S 0/0....	13.10	12.96

Ce corps, presque insoluble dans l'eau, est très soluble dans l'alcool, la benzine et les alcalis.

Le permanganate de potassium en solution alcaline ou acide le brûle complètement.

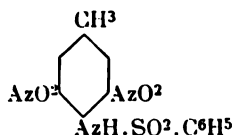
Le phénylsulfo-para-amidotoluène, chauffé à l'ébullition pendant vingt heures avec de l'acide azotique étendu ($d=1,10$), donne un dérivé dinitré fondant à $178-179^\circ$.

A l'analyse, on trouve :

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^6\text{H}_3 \cdot (\text{AzO})^2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Azil} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}_5$.
S 0/0....	9.65	9.49

Chauffé quatre heures en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce dérivé dinitré est dédoublé et donne la dimtroparatoluidine fondant à 166° .

Par suite, la constitution de la sulfamide nitrée est la suivante :

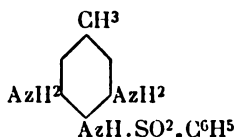


C'est donc le même produit que celui déjà obtenu par Lellman (*Berichte*, 1883, p. 596) en faisant agir l'acide azotique fumant, à froid, sur le benzènesulfoparatoluidine.

Il est à remarquer que l'on obtient encore le même produit en

dissolvant le phénylsulfo-para-amidotoluène dans l'acide azotique ordinaire à la température de 80° environ. Dans ce cas, on a, par refroidissement, un abondant dépôt cristallin jaune du produit dinitré. On le purifie en lui faisant décomposer à chaud du carbonate de baryum. Le dérivé barytique obtenu est très peu soluble à froid; décomposé par l'acide chlorhydrique étendu, il donne le dérivé dinitré à l'état de pureté.

Le dérivé amidé correspondant forme des cristaux blancs fondant à 143-144°. Sa formule est :



Phénylsulfo-α-métaamidoxylyène $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \text{ } ^{(1)} \\ \text{CH}^3 \text{ } ^{(3)} \\ \text{AzH}^2 \text{ } ^{(4)} \end{array} \text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$. — Ob-

tenu par l'action de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2\text{Cl}$ sur l'α-métaxylylidine. Il forme des cristaux blancs très solubles dans l'alcool et fondant à 128-129°.

A l'analyse, j'ai obtenu :

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{AzH}^2 \end{array} \text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$
Az 0/0.....	5.72	5.36
S 0/0.....	12.15	12.26

L'oxydation au moyen du permanganate ne réussit pas, le corps est brûlé.

Chauffé dix-sept heures avec de l'acide azotique étendu, le phénylsulfo-α-méta-amidoxylyène fournit un produit jaune qui, après purification par cristallisation dans l'alcool, fond à 152-153°. Le rendement est très mauvais. Celui-ci est bien meilleur en dissolvant la sulfamide, à froid, dans l'acide azotique fumant.

Le produit obtenu est le même dans les deux cas.

Il est à remarquer que, même à 100°, l'acide azotique ordinaire n'agit pas sur le phénylsulfo-α-méta-amidoxylyène.

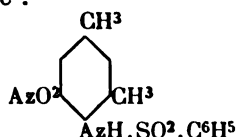
A l'analyse, le produit obtenu donne les résultats suivants, correspondant à un mononitré

	Trouvé.	Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{AzH}^2 \end{array} \text{SO}^2.\text{C}^6\text{H}^5$
Az 0/0.....	9.28	9.15
S 0/0.....	10.64	10.45

Le dérivé dinitré exigerait :

Az 0/0.....	11.96
S 0/0.....	9.11

Le composé nitré, chauffé en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique concentré, se dédouble et donne de la nitro- α -métaxyldine fondant à 68-69°. La constitution du phénylsulfo- α -méta-amidoxylène nitré est, par suite :



Ce produit se dissout très difficilement dans de l'eau contenant en suspension du carbonate de baryum. Le produit amidé correspondant forme de belles aiguilles blanches fondant à 140-141°.

Phénylsulfo-amidoxylène-para $\text{C}^6\text{H}_5\text{—AzH}_{(2)}\text{SO}_2\text{.C}^6\text{H}_5$. — Ob-

tenu par l'action de $\text{C}^6\text{H}_5\text{.SO}_2\text{Cl}$ sur la paraxyldine. Se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 138-139°. A l'analyse, j'ai eu :

	Trouvé.	Théorie.
S 0/0.....	12.06	12.26

Le permanganate détruit le produit.

L'ébullition prolongée (seize heures) avec de l'acide azotique étendu ($d=1,10$) donne un dérivé dinitré qui, après purification, fond à 174-175°. On obtient le même produit en dissolvant, à chaud, le phénylsulfoamidoparaxylylène dans l'acide azotique ordinaire.

A l'analyse, j'ai eu :

	Trouvé.	Théorie.
S 0/0.....	8.97	9.11

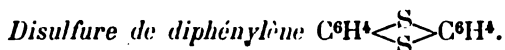
Le dérivé diamidé correspondant est en cristaux blancs brunissant à l'air, fond à 180-181°.

En résumé, on voit le peu de stabilité de ces sulfamides vis-à-vis du permanganate, mais, par contre, leur grande résistance à l'acide azotique au point de vue de l'oxydation, et la facilité avec laquelle elles sont nitrées et cela, même par de l'acide azotique étendu.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie, à la Faculté de médecine de Paris.)

**N° 157. — Sur le disulfure de trioxyphénylène $C^6S^3H(OH)^3$;
par M. P. GENVRESSE.**

J'ai décrit la préparation et donné quelques-unes des propriétés du disulfure de trioxyphénylène (*Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 420). J'annonçais en même temps que je continuais l'étude de ce corps ; je vais exposer ce que j'ai trouvé depuis le dépôt de mon mémoire. On verra que tout confirme ce que j'avais alors.



MM. Krafft et Lyons (*Berichte*, 9 mars 1896, p. 435) se sont occupés également de ce corps qu'ils ont appelé thianthrène ; ils l'ont obtenu par l'action du soufre sur le sulfure de diphényle et aussi en traitant le benzène par le chlorure de soufre en présence du chlorure d'aluminium ; c'est de cette manière que je l'avais préparé et, bien avant nous, MM. Friedel et Crafts.

Je l'ai depuis obtenu en faisant réagir le soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium (cette méthode est encore de MM. Friedel et Crafts) ; le rendement est peut-être moins bon, mais le disulfure obtenu est beaucoup plus facile à purifier.

Si l'on chauffe pendant longtemps (une trentaine d'heures) le mélange de soufre, de benzène et de chlorure d'aluminium (500 gr. de benzène, 250 gr. de soufre et 50 gr. de chlorure d'aluminium en trois fois), on obtient, outre le disulfure de diphénylène précédent, un corps insoluble dans tous les dissolvants ; ce n'est pas du soufre, puisqu'il ne se dissout pas dans le sulfure de carbone ; en présence de l'acide sulfurique ordinaire, il se colore en rouge violacé, comme le fait le disulfure de diphénylène, et en vert par l'acide sulfurique fumant à 30 0/0 d'anhydride.

Je n'ai pas encore eu le temps de faire l'étude de ce corps.

Dans le mémoire que je viens de citer, MM. Krafft et Lyons donnent la préparation d'un corps qu'ils appellent le dioxyde de thianthrène et auquel ils attribuent la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} SO \\ > \\ SO \end{smallmatrix} C^6H^4$. Je l'ai également décrit (*Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 422) sous le nom de dithionyle de diphénylène ; le dépôt de mon mémoire et la correction des épreuves étaient antérieurs à la publication de ces deux savants, comme, du reste, ce serait facile à prouver. MM. Krafft et Lyons ont trouvé comme point de fusion 229° ; j'avais trouvé de mon côté 237°.

Je profite de cette occasion pour rectifier une erreur d'impression commise dans la première analyse que je donne de cette substance : on doit lire 56,8 au lieu de 55,8 ; la théorie exigerait 58,06.

Malgré ce 1 0/0 de carbone en trop peu, je n'en conclus pas moins à l'existence du dithionyle de diphénylène, étant donné qu'il avait pu se former une petite quantité de dérivé nitré et peut-être un peu de disulfone ; j'ai vu depuis, MM. Krafft et Lyons et M. Dupont également, qu'en traitant le disulfure de diphénylène par le mélange nitro-sulfurique, on obtient la disulfone du diphénylène.

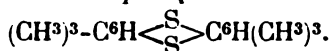
MM. Krafft et Lyons émettent l'hypothèse très plausible que les deux atomes de soufre du disulfure de diphénylène sont en position ortho l'un par rapport à l'autre. J'ai déjà expliqué (*loc. cit.*) les raisons qui me faisaient penser qu'ils pourraient être en position méta. En voici quelques autres :

MM. Zorn et Brunel ont montré (*C. R.*, t. 119, p. 1224) que, dans la sulfone du toluène, le radical SO^2 est en position méta par rapport au méthyle CH^3 .

D'un autre côté, j'ai préparé le disulfure de diphénylène hexaméthylé en faisant réagir le soufre sur le mésitylène en présence du chlorure d'aluminium ; ici, les deux atomes de soufre ne peuvent être qu'en position méta l'un par rapport à l'autre.

Je sais que l'on pourrait objecter qu'en présence du chlorure d'aluminium, un ou plusieurs groupes CH^3 auraient pu se déplacer. Je dirai seulement que je finis l'opération avant que tout le mésitylène ne soit transformé et qu'en distillant ensuite on retrouve beaucoup du corps primitif.

Disulfure de diphénylène hexaméthyle



Pour préparer ce corps, je chauffe pendant dix heures au bain-marie 100 grammes de mésitylène, 50 grammes de soufre et 20 grammes de chlorure d'aluminium que j'ajoute en deux fois. Le contenu du ballon refroidi est ensuite traité par l'eau afin de détruire le chlorure d'aluminium ; on filtre ; on a de cette manière deux couches dont l'inférieure contient le produit cherché en dissolution dans un excès de mésitylène. Cette couche, séparée et desséchée sur du chlorure de calcium, est ensuite distillée dans le vide. Le disulfure de diphénylène triméthylé passe vers 275° sous une pression de 15 millimètres en se décomposant partiellement.

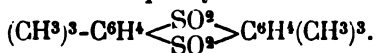
Combustion.

Matière.....	0 ^{gr} ,153
H ² O.....	0,096
CO ²	0,4017

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ SO ² .
C.....	71.6	72.00
H.....	6.95	6.6

Ce corps se présente sous la forme d'un liquide très visqueux que je ne suis pas parvenu à obtenir cristallisé ; il est soluble dans le benzène, soluble également dans l'acide acétique cristallisable. L'addition d'eau le précipite de cette dernière solution. Il se colore en rouge en présence de l'acide sulfurique ordinaire.

Disulfone de diphénylène hexaméthyle

N'ayant pu obtenir le produit précédent cristallisé, j'ai pensé que je serais peut-être plus heureux en faisant sa disulfone. Je l'ai préparée en le traitant dissous dans l'acide acétique cristallisable par l'acide chromique. On n'a pas besoin de chauffer, la solution acétique s'échauffe d'elle-même ; il ne faut pas ajouter tout d'un coup l'acide chromique, sinon l'opération s'emballerait. Lorsque la quantité théorique d'oxydant a été employée, on verse le tout dans l'eau et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures ; on filtre et on fait cristalliser dans l'alcool à plusieurs reprises ; avec l'acide acétique, on obtiendrait de plus beaux cristaux, mais en moins grande quantité, la différence de solubilité dans l'acide bouillant et dans l'acide froid n'étant pas très grande.

Combustion.

Matière.....	0 ^{gr} ,158
H ² O.....	0,080
CO ²	0,346

Dosage du soufre.

Matière.....	0 ^{gr} ,234
SO ⁴ Ba.....	0,202

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}S^2O^4$.
H	5.6	5.49
C.....	59.7	59.34
S.....	17.2	17.5

Cette disulfone est blanche, un peu jaunâtre ; elle ne fond pas ; au-dessus de 300° , elle se décompose ; elle est soluble dans le benzène, davantage dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool ; l'eau la précipite de ces deux dissolutions ; elle est insoluble dans les alcalis ; j'insiste sur ce fait parce qu'il montre que les deux groupes méthyle n'ont pas été oxydés.

Si l'on admet que, sous l'influence du chlorure d'aluminium, les groupes méthyle n'ont pas changé de place dans la molécule, ce qui n'est guère probable, étant donné que le mésitylène ne se transforme pas sous l'influence de ce réactif, il en résulte que les deux atomes de soufre sont en position méta l'un par rapport à l'autre dans le disulfure de diphénylène. J'aurais désiré faire la disulfone du diphénylène en partant du métadichlorosulfophénylène



M. Secrétan l'a essayé en faisant réagir ce corps sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium ; il a obtenu, comme c'était du reste probable, le corps $C^6H^4 \begin{matrix} \text{SO}^2C^6H^5 \\ \text{SO}^2C^6H^5 \end{matrix}$, bien cristallisé et fondant bien.

Disulfure de trioxyphénylène $C^6HS^2(OH)^3$.

Je n'ai que peu de chose à ajouter au sujet de la préparation de ce corps. J'avais dit que je m'étais servi d'acide sulfurique à 60 0/0 d'anhydride. Cet acide, qui m'avait été livré comme ayant cette teneur en anhydride, n'en contenait en réalité que 30 0/0, comme l'a montré l'analyse. Les rendements sont meilleurs si, au lieu de 7 parties de cet acide fumant, on en prend 10.

Propriétés physiques. — Outre les propriétés physiques indiquées dans mon mémoire, je dirai que le disulfure de trioxyphénylène est très soluble dans l'éther sulfurique ordinaire, qu'il l'est très peu dans l'acétone ; j'ai déjà annoncé qu'il est insoluble dans le benzène ; il en est de même dans l'éther de pétrole ; le benzène et l'éther de pétrole ne laissent par évaporation rien déposer, lorsqu'on les a isolés du corps non dissous.

Opération de teinture. — Nous avons opéré sur la laine suivant la méthode ordinaire et sans aucun mordant :

Matière colorante.....	2,535 ^{gr}
H ² O.....	500

Ce qui fait une solution à 0,507 0/0.

Matière colorante utilisée.....	1,084 ^{gr}
Matière colorante retrouvée après évaporation du bain.....	1,451
Laine avant l'opération.....	16,739
Laine après l'opération.....	17,821
Augmentation du poids de la laine.....	1,082

Nous sommes ici en présence de résultats concordants ; la laine a absorbé 0,084 0/0 de son poids ; la nuance est lie de vin.

A partir de ce moment, les teintes ne seraient plus commerciales ; elles i raient en s'affaiblissant de plus en plus.

La teinture en bain alcalin donne des tons atténués et ternes ; en bain acide, les teintes sont chaudes et denses.

Les teinturiers auxquels nous avons montré les résultats obtenus nous ont assuré que nous étions en présence d'une matière colorante unique ; les résultats qu'ils ont obtenus de leur côté avec la matière que nous leur avons remise les ont conduits à la même conclusion.

Comme il pourrait se faire que nous ayons affaire à une matière colorante unique mélangée à une autre substance, nous avons fait réagir sur le disulfure de trioxyphénylène le sel marin, la soude, la baryte, le nitrate d'argent ; nous avons également en vue de déterminer le caractère phénolique de la substance.

Action du sel marin sur le disulfure de trioxyphénylène.

Si l'on traite une dissolution de disulfure de trioxyphénylène par une solution concentrée de sel marin et si on abandonne le tout au repos, on voit un précipité se déposer peu à peu au fond du vase. J'ai opéré sur une solution de matière colorante au 50° et j'y ai ajouté un volume égal de la solution salée saturée. Si l'on attend jusqu'au lendemain, la liqueur surnageante est à peine colorée.

J'ai filtré, séché sur une plaque poreuse, redissous dans l'eau et recommencé la même opération : les résultats ont été les mêmes.

La substance ainsi précipitée n'est plus soluble dans l'éther ; elle l'est encore dans l'alcool, mais beaucoup moins.

Le précipité ainsi obtenu contient du sel marin dont, au microscope, on reconnaît nettement la forme cristalline. On en a déterminé la proportion en dosant séparément le chlore et le sodium contenu dans la matière.

On ne peut pas se contenter de traiter la substance dissoute dans l'eau par le nitrate d'argent pour doser le chlore qu'elle contient; en opérant de cette manière, on a bien un précipité, mais ce précipité n'est pas du chlorure d'argent; en effet, il est à peu près tout entier soluble dans l'eau. Nous verrons bientôt que le disulfure de trioxyphénylène donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallisé soluble dans beaucoup d'eau. De même que l'acide tartrique, par exemple, empêche la précipitation des sels de plomb par l'acide sulfurique, de même le disulfure de trioxyphénylène empêche la précipitation du chlore du sel marin par le nitrate d'argent.

Combustion.

Matière (NaCl déduit par le calcul).....	0,123
H ² O.....	0,027
CO ²	0,171

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	2.4	2.13
C.....	37.8	38.29

La matière précipitée par le sel a donc bien la même composition que la substance primitive.

Combinaison du disulfure de trioxyphénylène avec la soude.

J'ai traité un poids donné de la matière colorante par une solution titrée et étendue de soude; j'avais déjà remarqué depuis longtemps que si l'on ajoute goutte à goutte une solution de soude dans une dissolution de disulfure de trioxyphénylène, il arrive un moment où cette dernière devient noire et que, très peu après, elle est nettement alcaline; si l'on attendait, un précipité se déposerait; j'ai calculé que, dans ces conditions, il fallait trois molécules de soude pour une de matière colorante; je m'arrête lorsque la solution est devenue nettement alcaline au tournesol sensible.

Matière.....	0 ^{gr} ,253
Soude.....	0,157

La théorie exigerait 0^{gr},162.

Cette expérience concorde avec le caractère triphénolique que je reconnais à la substance.

Combinaison du disulfure de trioxyphénylène avec la baryte.

Je m'étais déjà occupé de cette question (*loc. cit.*) ; j'ai cru devoir la reprendre pour compléter ce que j'avais dit ; elle avait, du reste, une grande importance parce que, seule jusqu'alors, elle m'avait donné un produit cristallisé.

J'ai traité le disulfure de diphenylène par la baryte en excès ; il s'est formé un précipité ; j'ai filtré et j'ai étudié séparément la liqueur filtrée et le précipité.

Etude de la liqueur filtrée. — La liqueur filtrée est incolore ; débarrassée de son excès de baryte par un courant d'anhydride carbonique, filtrée à l'ébullition et évaporée aux trois quarts au bain-marie, elle laisse déposer des cristaux blancs qui, peu à peu, jaunissent à l'air ; ils sont constitués par un corps ayant pour formule $C^6HS^2O^3Ba^{3/2}$.

Combustion.

Matière.....	gr 0,175
H ² O.....	0,010
CO ²	0,115

Dosage du soufre.

Matière.....	gr 0,152
SO ⁴ Ba.....	0,182

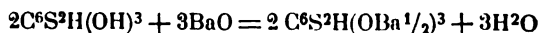
Dosage du baryum.

Matière.....	gr 0,142
SO ⁴ Ba.....	0,126

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6S^2H^3O^3Ba^{3/2}$.
H.....	0.63	0.25
C.....	17.9	18.4
S.....	16.4	16.38
Ba.....	52.18	52.62

Nous pouvons expliquer la réaction précédente par la formule



ce qui montre que le composé obtenu a 3 oxyhydriles phénoliques. Il est peu soluble dans l'eau ; 1 litre d'eau en dissout à peu près

2 grammes ; traité par l'acide sulfurique, il donne un liquide ayant la teinte vineuse de la solution de disulfure de trioxyphénylène ; il va sans dire qu'il se forme en même temps du sulfate de baryum.

Etude du précipité. — Ce précipité, d'abord incolore, s'est peu à peu coloré à l'air ; nous l'avons épuisé par l'eau bouillante ; il y est très peu soluble ; nous avons dû employer plus de 10 litres d'eau ; nous n'étions parti que de 10 grammes de matière colorante. Nous avons successivement évaporé au bain-marie les divers liquides qui étaient passés à travers le filtre et analysé les produits obtenus ; ils étaient rougeâtres et cristallisés ; nous avons d'abord dosé le baryum qu'ils contenaient. Les premiers résultats nous ont montré que nous devions nous trouver en présence d'un mélange de corps ayant pour formule $C^6S^2HO^3Ba^{3/2}$ et $C^6S^2H^2O^3Ba$; une première analyse nous a donné 49 0/0 de baryum, une deuxième 44, et enfin une troisième 42,02 ; la théorie exigerait pour le premier corps 52,6 et pour le deuxième 42,24 0/0 de baryum. Nous avons alors analysé complètement le troisième échantillon.

Combustion.

Matière.....	0,106 ^{gr}
H ² O.....	0,040
CO ²	0,085

Dosage du soufre.

Matière...	0,218 ^{gr}
SO ³ Ba.....	0,313

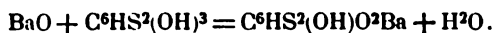
Dosage du baryum.

Matière.....	0,121 ^{gr}
SO ³ Ba.....	0,087

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6S^2H^2O^3Ba$.
H.....	1.02	0.62
C.....	21.8	22.28
S.....	19.7	19.8
Ba.....	42.2	42.4

La réaction peut s'expliquer par l'équation



Ce corps étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le précé-

dent, on comprend que, se formant d'abord et devenant insoluble, la baryte n'agisse plus guère sur lui pour saturer le troisième oxydride phénolique; d'un autre côté, on comprend également qu'en continuant à épuiser le précipité, il finisse par rester seul sur le filtre.

Je dis rester seul sur le filtre; en effet, le produit obtenu en évaporant la dernière dissolution avait une teneur en baryum variant de 42 à 43 0/0; vis-à-vis de l'acide sulfurique, il se conduit comme le composé plus riche en baryum.

Je crois donc pouvoir conclure que je suis parti dans l'étude de ces combinaisons barytiques d'un produit unique et non d'un mélange.

La combustion des composés précédents est assez difficile; il faut les broyer au mortier d'agate avec du chromate de plomb et faire, à la fin de l'opération, passer l'oxygène pendant longtemps, sinon on trouverait une teneur trop faible en carbone.

Les ouvrages de chimie disent que le carbonate de baryum se dissocie à haute température; j'ai fait deux combustions en remplaçant la matière que je devais analyser par du carbonate de baryum pur et sec; les résultats n'ont pas été excellents dans la première; je n'avais pas fait passer l'oxygène assez longtemps.

J'ai opéré comme si je faisais une combustion; j'avais une forte pression de gaz d'éclairage et j'ai fait, à la fin de l'opération, passer l'oxygène pendant une heure et demie.

Matière.....	0,531 ^{gr}
H ² O.....	0,013
CO ²	0,107

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour CO ² Ba.
H.....	0.27	0.00
C.....	5.5	6.09

Action du nitrate d'argent sur le disulfure de trioxyphénylène.

J'ai traité une solution de disulfure de trioxyphénylène par une de nitrate d'argent à froid; il s'est formé un précipité rouge noirâtre qui s'est complètement déposé au bout de quelque temps; la liqueur surnageante était légèrement rose; elle contenait très peu de matière organique. Le précipité filtré a été ensuite complètement épuisé par l'eau bouillante dans laquelle il est peu soluble. J'ai laissé de côté les premières portions qui pouvaient contenir un

peu du nitrate d'argent en excès que j'avais employé; le liquide chaud m'a donné, par évaporation, des cristaux dont j'ai fait l'analyse.

Combustion.

Matière.....	0,203 ^{gr}
H ² O	0,027
CO ²	0,185

Dosage d'argent.

Matière.....	0,222 ^{gr}
AgCl.....	0,108

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ S ² H ¹⁰ O ² Ag.
C.....	24.8	24.4
H.....	1.47	1.01
Ag.....	36.6	36.6

Un dosage d'argent de la dernière portion qui s'est dissoute m'a donné les mêmes résultats.

Les cristaux sont noirs et brillants.

Conclusion de l'étude du disulfure de trioxyphénylène.

Je crois pouvoir conclure, d'après ce qui précède, que par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le disulfure de diphénylène, j'ai obtenu un corps unique et non un mélange. Je crois, en outre pouvoir dire, qu'il possède trois oxhydriles phénoliques.

*Combinaison du disulfure de trioxyphénylène
avec l'anhydride phtalique.*

Le disulfure de trioxyphénylène se combine à l'anhydride phtalique, 1 molécule d'anhydride pour 2 de disulfure; j'ai mélangé intimement au mortier les deux corps et j'ai chauffé le tout en tubes scellés pendant 10 heures à 200°. Le contenu des tubes à été, après refroidissement, traité par l'eau bouillante pour dissoudre le disulfure inattaqué, l'acide phtalique formé et l'anhydride restant; j'ai ensuite filtré et épuisé la portion insoluble dans l'eau par l'eau bouillante jusqu'à ce que rien ne se dissolve plus ou à peu de chose près.

Le résidu insoluble a ensuite été repris par l'alcool bouillant. J'ai ainsi obtenu une solution d'un beau vert par réflexion, rouge par

transparence, qui, évaporée, m'a donné un corps ayant une composition analogue à celle de la galléine.

Combustion.

Matière.....	0,1475 ^{gr}
H ² O.....	0,025
CO ²	0,265

Dosage du soufre.

Matière.....	0,132 ^{gr}
SO ⁴ Ba.....	0,248

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ⁸ S ⁴ O ⁷ .
H.....	1.88	1.65
C.....	48.99	49.18
S.....	25.75	26.2

Ce corps n'est pas cristallisé; il fond à 185°, il est soluble dans l'alcool, soluble également dans les alcalis, d'où il est précipité par l'acide chlorhydrique; il se décompose à la longue à une température de 150°.

La solution alcoolique teint le coton non mordancé en rose.

J'ai également étudié l'action de l'acide nitreux sur le disulfure de trioxyphénylène, les combinaisons de ce dernier corps avec la nitrosodiméthylaniline et la benzidine; j'ai ainsi obtenu de nouvelles matières colorantes, je ne les décris pas, du moins actuellement, parce que les analyses ne m'ont pas satisfait; les produits obtenus ne sont pas cristallisés.

En résumé, dans ce mémoire, je confirme ce que j'ai dit (*Hull.*, 3^e série, t. 15, p. 410) et donne de nouvelles preuves de ce que j'avais alors.

N° 158. — De l'action de l'antipyrine sur les corps possédant trois oxhydriles phénoliques; par MM. G. PATEIN et E. DUFAU.

Après avoir montré comment l'antipyrine se comportait avec les *phénols mono- et diatomiques*, ainsi qu'avec certains *acides-phénols* [*C. R.*, t. 124, p. 552; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 609; *ibid.*, p. 846], nous avons voulu voir quelles combinaisons elle donnait avec les *phénols triatomiques*. On avait déjà indiqué des combi-

naisons cristallisées avec le *pyrogallol* et la *phloroglucine* (*Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 23, p. 453), mais on n'avait donné ni la composition ni les propriétés physiques de ces combinaisons; cela nous a amenés à chercher des procédés capables de donner des produits purs et susceptibles d'être analysés.

I. — *Pyrogallol-monoantipyrine*.

Pour préparer ce corps, nous avons mélangé deux solutions aqueuses concentrées contenant, l'une 12^{gr},60 de *pyrogallol*, et l'autre 18^{gr},80 d'*antipyrine*; il s'est séparé un liquide huileux qui a cristallisé au bout de quelque temps. Ces cristaux étaient impurs; pour les purifier, on les a dissous dans la plus faible quantité possible de chloroforme; la solution chloroformique a été placée dans un flacon dans lequel on a versé de l'éther anhydre, en ayant bien soin de ne pas mélanger les deux liquides; au bout de quelques jours, on a pu recueillir ainsi de magnifiques cristaux incolores dont on a déterminé la composition suivant notre méthode ordinaire en dosant l'*antipyrine* par le chloroforme en liqueur alcaline. Nous avons trouvé :

	Trouvé.		Théorie pour
	I.	II.	$C^6H^4(OH^3).C^{11}H^{12}Az^2O.$
Antipyrine.....	60.10	60.15	59.86

Le *pyrogallol-monoantipyrine* est un corps qui cristallise en cristaux volumineux, très solubles dans l'eau et l'alcool, ainsi que dans le chloroforme, très peu solubles dans l'éther; le point de fusion est 77-78°.

II. — *Phloroglucine-monoantipyrine*.

Pour préparer ce composé, nous avons mélangé deux solutions aqueuses contenant, l'une 12^{gr},60 de *phloroglucine*, et l'autre 18^{gr},80 d'*antipyrine*; il se sépare un liquide huileux qui finit par donner, au bout d'un certain temps, des cristaux impurs. Pour les purifier, on les dissout dans l'alcool et on ajoute de l'eau en évitant le mélange. Au bout d'un certain temps, lorsque l'eau s'est diffusée dans l'alcool, il se forme des cristaux incolores dans un grand état de pureté.

L'analyse a montré qu'ils contenaient 60,30 0/0 d'*antipyrine*, alors que la théorie indique 59,86 pour une combinaison *molécule à molécule*.

La *phloroglucine-monoantipyrine* se présente sous la forme de

cristaux incolores fondant à 182-184°, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, peu solubles dans l'eau et dans l'éther.

En opérant avec des proportions d'antipyrine beaucoup plus fortes, nous avons toujours obtenu du *pyrogallol-monoantipyrine* et de la *phloroglucine-monoantipyrine*.

III. — Action de l'antipyrine sur l'acide gallique.

Le *pyrogallol* se combinant à une molécule d'*antipyrine*, nous avons cherché comment se comporterait l'*acide gallique*, qui est trois fois phénol et une fois acide. Pour cela, nous avons mélangé deux solutions bouillantes contenant, l'une 5 grammes d'*acide gallique*, l'autre 5 grammes d'*antipyrine*; il se sépare un liquide huileux qui, au bout de quelques heures, se transforme en une masse d'aiguilles blanches; ces cristaux ont été recueillis sur un filtre et reconnus être de l'acide gallique; il y en avait près de 2 grammes. En concentrant le liquide filtré, on constate qu'à mesure que l'eau s'évapore, il se sépare un liquide huileux; celui-ci, après avoir été séparé, a été soumis à l'analyse; il contenait de 3 à 4 0/0 d'eau et de l'acide gallique et de l'antipyrine dans une proportion ne correspondant avec aucune formule.

Si l'on augmente la proportion d'antipyrine, il se sépare toujours un liquide huileux, mais qui est de moins en moins abondant et qui finit par disparaître si la quantité d'antipyrine est suffisante. En recueillant ce liquide huileux à différents moments, nous avons vu que sa composition était essentiellement variable et ne correspondait à aucune combinaison: l'antipyrine ne nous a toujours paru avoir sur l'acide gallique qu'une *action dissolvante*, sans contracter avec lui de combinaison stable et définie.

En résumé, les *phénols triatomiques* (*phloroglucine* et *pyrogallol*) ne se combinent qu'à une seule molécule d'*antipyrine*, et le phénol *triatomique et monoacide* (*acide gallique*) ne donne pas de combinaison.

N° 159. — Sur la recherche de quelques acides organiques dans les plantes; par MM. A. BERG et C. GERBER.

On sait combien est délicate la recherche des acides organiques dans les végétaux.

Parmi les moyens préconisés comme les plus rationnels pour la détermination des acides oxalique, tartrique, citrique et malique,

on doit compter ceux indiqués par M. Dragendorff (1), que M. Aubert (2) a réunis en une méthode dont il s'est servi dans son étude sur les plantes grasses. Ce dernier auteur opère de la façon suivante :

Les acides sont séparés de la majeure partie des substances étrangères en les précipitant par l'acétate neutre de plomb. Le précipité plombique délayé dans l'eau et traité par un courant d'hydrogène sulfuré donne par filtration un liquide contenant les acides à l'état de liberté. On l'évapore à petit volume.

Le reste de la recherche est basé sur les propriétés des sels de calcium de ces acides, qui donnent lieu aux réactions suivantes :

1° L'acide oxalique donne par l'eau de chaux un précipité insoluble dans l'acide acétique ;

2° Les acides tartrique et racémique secs ou amenés presque à siccité, saturés par l'eau de chaux donnent un précipité soluble dans l'acide acétique et que l'on peut différencier par le chlorhydrate d'ammoniaque qui dissout le tartrate et laisse le racémate ;

3° L'acide citrique dans le même cas donne une liqueur claire à froid mais qui précipite à l'ébullition ;

4° L'acide malique, toujours dans les mêmes conditions, donne une solution limpide ne précipitant pas à l'ébullition, mais se troublant par addition d'alcool.

L'application de cette méthode exposé à de nombreux mécomptes, si on se borne à la constatation des caractères de ces sels de calcium.

En premier lieu, on est exposé à confondre l'acide phosphorique avec l'acide racémique. En effet, cet acide, présent dans presque toutes les plantes à l'état de phosphates solubles, précipite par l'acétate de plomb, se trouve par conséquent mélangé aux acides organiques après traitement par l'acide sulfhydrique et donne ensuite par l'eau de chaux un précipité soluble dans l'acide acétique, insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sont là les propriétés du racémate.

En second lieu, la recherche de l'acide citrique manque de sensibilité et celle de l'acide malique peut être incertaine et entachée d'erreur.

Dans le cas de la présence de ces deux acides, si, après avoir

(1) Analyse chimique des végétaux par le Dr Dragendorff (*Encyclopédie chimique de Frémy*, t. 10).

(2) M. AUBERT, Recherches physiologiques sur les plantes grasses (*Thèse de doctorat ès sciences*. Paris, 1892).

fait bouillir la solution calcaire et l'avoir filtrée bouillante pour séparer le citrate de chaux, on ajoute de l'alcool à la liqueur claire, la formation d'un précipité n'est nullement caractéristique de l'acide malique, car il reste assez de citrate dans la solution pour qu'il produise un précipité très abondant par l'action de l'alcool. Pour que cette réaction soit probante, il faut qu'il n'y ait pas d'acide citrique en présence et, par conséquent, pas de précipité à l'ébullition. Or, même si cette précipitation n'a pas lieu, cela peut tenir à ce que l'acide citrique est très peu abondant, ce qui ne l'empêchera pas de précipiter par l'alcool et de faire conclure, par suite, à l'acide malique même si ce dernier n'existe pas. En même temps, on méconnaît la présence de l'acide citrique.

M. Dragendorff dit bien que pour séparer ces deux acides « il suffit de se rappeler que le citrate de chaux n'exige qu'une petite quantité d'alcool pour se précipiter et qu'il se dépose par conséquent avant le malate ». Mais il est bien difficile d'ajouter strictement la quantité d'alcool nécessaire pour précipiter tout le citrate et rien que le citrate.

Enfin il n'est pas jusqu'à l'acide sulfurique qui ne puisse, pour les motifs indiqués plus haut pour l'acide phosphorique, se trouver mélangé aux acides organiques et faire croire à tort à l'existence de l'acide malique. Il donne en effet un liquide clair par l'eau de chaux, ne précipitant pas par ébullition, mais se troublant par addition d'alcool.

En présence de ces nombreuses causes d'erreur, nous avons cherché un moyen de caractériser plus sûrement les acides tartrique, citrique et malique. Nous y sommes arrivés en faisant intervenir quelques réactions colorées dont l'une est due à M. Mohler (1) et dont les autres nous sont personnelles.

M. Mohler recherche l'acide tartrique par la coloration rouge produite lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique tenant 1 0/0 de résorcine en dissolution. Nous nous sommes assurés que les quatre acides tartriques se comportent de même avec ce réactif.

En ce qui concerne l'acide citrique, nous nous sommes basés sur des faits établis depuis longtemps mais qui n'ont pas été, à notre connaissance du moins, employés dans ce but. Ce sont : 1° sa transformation en acide acétonedicarbonique par l'action de l'acide sulfurique, par perte d'oxyde de carbone et d'eau ; 2° la coloration violette que donne ce dernier acide avec le perchlorure de fer.

(1) E. MOHLER, Sur une réaction très sensible de l'acide tartrique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 4, p. 728).

En nous basant sur la présence du groupe acétonique dans l'acide acétonedicarbonique, nous avons pensé que nous pourrions obtenir avec ce corps la réaction que donnent un certain nombre de corps contenant ce groupement avec le nitroprussiate de soude et la soude. C'est en effet ce qui a lieu et cela nous a permis d'ajouter à la réaction précédente une seconde réaction qui vient la corroborer et la rendre plus probante encore.

On opère de la façon suivante : la substance à examiner, amenée à l'état solide ou presque solide, est placée dans un tube à essai et chauffée à une température comprise entre 50 et 60° avec cinq à six fois son poids d'acide sulfurique pur à 66° B. pendant environ une heure à une heure et demie.

On refroidit ensuite le mélange et on ajoute, avec précaution de façon à éviter un trop fort échauffement, un volume d'eau cinq à six fois égal à celui du mélange, on agite avec de l'éther et on décante ce dernier en ayant soin de ne pas entraîner de liquide sous-jacent. La solution éthérée est divisée en deux parties que l'on évapore dans des capsules.

Le premier résidu est repris par un peu d'eau et additionné d'une solution étendue de perchlorure de fer ; une coloration violet rougeâtre de teinte analogue à celle des lies de vin indique la présence de l'acide citrique.

Le second est additionné d'une solution récente très étendue de nitroprussiate de soude, puis d'une goutte de soude concentrée ; il se produit une tache rouge intense et par agitation le liquide se colore tout entier en rouge orange.

Les acides oxalique, tartrique et malique ne donnent rien de semblable.

Pour rechercher l'acide malique nous nous sommes servis d'une modification d'une réaction indiquée par l'un de nous (1) comme caractéristique des acides à fonction alcoolique. Ces acides ont la propriété de colorer en jaune un réactif formé en ajoutant deux gouttes de perchlorure de fer à 45° B. et deux gouttes d'acide chlorhydrique à 22° B. à 100 centimètres cubes d'eau.

Ce réactif ne peut donc pas permettre directement de distinguer les uns des autres les acides tartrique, citrique et malique qui sont tous trois des acides alcools ; mais si on traite les sels ammoniacaux neutres de ces acides par l'alcool à 95°, ou, ce qui revient au même, les acides secs par une solution de gaz ammoniac sec dans le

(1) A. BERG. Sur une réaction des acides alcools (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 44, p. 882).

même alcool, le malate seul se dissout en petite quantité, tandis que le citrate et le tartrate sont totalement insolubles. Il en résulte qu'en évaporant la solution alcoolique filtrée et reprenant par l'eau, le liquide obtenu donnera ou ne donnera pas la réaction des acides alcools, suivant qu'il y avait ou non de l'acide malique dans le mélange.

Étant en possession de ces réactions colorées, voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés.

La plante est broyée à deux reprises différentes avec un peu d'eau et soumise à la presse. Le liquide obtenu est filtré et précipité par l'acétate neutre de plomb sans employer un excès de ce réactif. Le précipité lavé, mis en suspension dans l'eau, est traité par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, on évapore le liquide à sec au B. M. et on essaye sur une petite quantité de résidu s'il donne un précipité par l'eau de chaux.

S'il en est ainsi on traite la totalité de la substance par ce réactif jusqu'à légère alcalinité, on filtre et on lave le précipité avec un peu d'eau. Après l'avoir remis en suspension dans l'eau, on ajoute de l'acide acétique; s'il reste un résidu insoluble, il est dû à la présence de l'acide oxalique. Le liquide acétique, après en avoir séparé l'oxalate de calcium est évaporé à sec au B. M. et on recherche l'acide tartrique au moyen de la réaction de M. Mohler.

Cette réaction peut être généralement tentée directement sur le précipité obtenu par l'eau de chaux, même quand il contient de l'oxalate. Mais, dans certains cas, elle est partiellement masquée par des matières colorantes (provenant souvent de l'oxydation de certains tannins pendant l'évaporation) qui se précipitent en même temps que le tartrate de calcium. On peut alors rendre la réaction plus nette en précipitant la solution acétique, obtenue comme ci-dessus, par un léger excès d'acide oxalique, évaporant le liquide filtré et reprenant par l'alcool. A cette solution on ajoute une dissolution alcoolique d'acétate de potassium; il se dépose de petits cristaux de bitartrate de potassium incolores ou à peine colorés; la réaction est essayée sur ces derniers.

D'après ce que nous avons dit plus haut, il est absolument nécessaire d'obtenir la coloration rouge par l'acide sulfurique et la résorcine pour conclure à la présence de l'acide tartrique, car, dans presque tous les végétaux que nous avons examinés, nous avons obtenu par l'eau de chaux un précipité soluble dans l'acide acétique, mais qui ne donnait en aucune façon la réaction précédente et que nous avons reconnu être du phosphate de calcium au moyen du réactif molybdique.

Le liquide qui a été traité par l'eau de chaux et filtré est alors précipité par l'oxalate d'ammoniaque ; on fait ainsi passer à l'état de sels ammoniacaux les acides citrique et malique. On évapore à sec et on divise le résidu en deux parties dont l'une est traitée par l'acide sulfurique pour la recherche de l'acide citrique, et l'autre mise en digestion avec l'alcool à 95° ammoniacal pour la recherche de l'acide malique. Quoique les acides aient été amenés à l'état de sels ammoniacaux, nous préférons employer l'alcool ammoniacal pour être bien sûrs d'avoir les sels neutres. Dans le cas où il n'y a pas eu de précipitation par l'eau de chaux, c'est le résidu primitif qui sert à ces essais, et il est alors indispensable d'employer l'alcool ammoniacal, car les acides sont à l'état de liberté.

L'application de cette méthode nous a permis de déceler les acides citrique et malique dans un grand nombre de végétaux et en particulier dans les Mésembryanthémées où ils n'avaient pas été signalés(1).

(Travail fait au laboratoire de M. Du villier, à la Faculté des sciences de Marseille.)

**N° 160. — Sur le dosage de l'acétone dans les urines ;
par M. G. ARGENSON.**

Le procédé de dosage que je vais indiquer est fondé sur la réaction bien connue de Léoben. En quelques mots, il consiste à séparer par distillation l'acétone des autres corps qui entrent dans la composition de l'urine, à transformer cet acétone en iodoforme par l'iode et la potasse, à traiter l'iodoforme obtenu par la potasse alcoolique et à doser l'iodure de potassium au moyen d'une liqueur titrée d'azotate d'argent.

Lorsqu'on distille de l'urine renfermant de l'acétone, ce produit se retrouve exclusivement dans le premier quart du volume distillé. Et même, lorsque l'urine soumise à la distillation est pauvre en acétone, il n'est point besoin de pousser la distillation aussi loin. Mais comme nous verrons qu'il est nécessaire de se placer toujours dans des conditions identiques d'expérience pour avoir des résultats comparables entre eux, je conseille de toujours distiller jusqu'au quart.

Cette distillation se fera dans un appareil assez spacieux, à cause de la mousse, quelquefois très abondante, dont la formation est impossible à éviter. On atténuera cet inconvénient en ajoutant

(1) Un extrait de ce travail a été présenté au congrès de Tunis de la Société pour l'avancement des sciences, le 2 avril 1896.

à l'urine une petite quantité de vaseline; il sera, malgré tout, nécessaire de surveiller continuellement l'opération.

On refroidira avec soin le serpent.

Je sou mets à la distillation 200 centimètres cubes d'urine et je recueille, par conséquent, 50 centimètres cubes. Les tableaux que je donne par la suite ont été calculés pour ces volumes.

Lorsqu'on traite une solution d'acétone par la potasse et la liqueur d'iode, on obtient de l'iodoforme. Cette réaction est depuis longtemps connue. M. A. Gautier donne, dans son *Traité de Chimie*, l'équation suivante :



D'après cette équation, 1 molécule d'acétone donnerait 1 molécule d'iodoforme.

Or, j'ai constaté, par un grand nombre d'essais, que le poids d'iodoforme que l'on obtient est constamment inférieur au poids de même corps calculé d'après l'équation ci-dessus et, de plus, que ce poids varie pour la même quantité, suivant les conditions de l'expérience : titre de la solution d'acétone et des liqueurs de potasse et de soude employées pour la réaction, ordre dans lequel les réactifs sont ajoutés à la solution d'acétone, etc.

Quelles que soient d'ailleurs ces conditions, le poids d'iodoforme obtenu n'est jamais proportionnel au poids d'acétone contenu dans le liquide soumis à l'expérience et quand, par exemple, on opère successivement sur un même volume de liquide renfermant des quantités de plus en plus grandes d'acétone, le poids d'iodoforme croît plus rapidement que la proportionnalité.

J'ai déterminé par de nombreuses expériences les quantités d'iodoforme qui correspondent à des liqueurs d'acétone de titre connu et j'ai groupé ces résultats en un tableau que je donne plus loin.

L'iodoforme est trop volatil pour qu'il soit possible de le dessécher, même à la température ordinaire, sans faire des pertes énormes; on ne peut donc pas recourir à la pesée directe.

On dit généralement que l'iodoforme se transforme sous l'influence des alcalis en formiate et en iodure alcalins. Or, avec la potasse ou la soude en solutions aqueuses, la réaction est extrêmement lente et ne se produit qu'à l'ébullition; de plus, la vapeur d'eau entraîne la plus grande partie de l'iodoforme.

Avec la potasse alcoolique, la réaction est rapide, complète, tout l'iode de l'iodoforme passant à l'état d'iodure de potassium. J'ai reconnu qu'elle avait lieu selon l'équation



On emploiera une liqueur concentrée bien exempte de sels haloïdes.

Lorsque la transformation est complète — ce qui a lieu après quelques minutes d'ébullition — il reste à déterminer le poids d'iodure de potassium au moyen d'une liqueur titrée d'argent et en se servant de chromate neutre de potassium pour apprécier la fin de la réaction.

Cet essai ne peut se faire qu'en liqueur neutre; on neutralisera donc avec soin au moyen de l'acide acétique. Les tables que je donne feront connaître immédiatement le titre en acétone du liquide soumis à l'expérience.

J'ai dit en commençant qu'il était nécessaire de se placer toujours dans les mêmes conditions expérimentales. Je vais donc reprendre rapidement mon exposition en indiquant les conditions dans lesquelles il faut se placer pour utiliser le tableau que je donne et avoir des résultats exacts.

On soumet 200 centimètres cubes d'urine à la distillation et on recueille les 50 premiers centimètres cubes dans un verre à expériences; on y ajoute d'abord 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de potasse à 23° B., puis 5 centimètres cubes d'une liqueur d'iode obtenue en dissolvant 105 grammes d'iode dans un litre d'eau distillée renfermant 180 grammes d'iodure de potassium.

La réaction se produit immédiatement; on agite pour rassembler le précipité et on jette sur un filtre. On lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus troublées par le nitrate d'argent; on détache la plus grande partie du précipité encore humide avec une spatule de platine et on l'introduit dans une fiole renfermant 20 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse concentrée et exempte de sels haloïdes (1). Le filtre est introduit dans un petit flacon à l'émeri avec un mélange d'éther et d'alcool qui dissout la petite quantité d'iodoforme restée sur le filtre, puis ce liquide est ajouté à la fiole renfermant l'iodoforme et la potasse alcoolique. On porte à l'ébullition et, en quelques minutes, la transformation est complète. Le liquide refroidi est neutralisé avec l'acide acétique et étendu à 200 centimètres cubes. On titre sur le volume entier ou sur une portion connue que l'on prélève à l'aide d'une pipette si l'on veut éviter d'employer un trop grand volume

(1) On peut aussi se servir d'une solution quelconque, pourvu que l'on ait soin de la titrer avec la solution d'argent et que l'on tienne compte du volume de liqueur d'argent qu'elle précipite.

de liqueur d'argent. On ajoute quelques gouttes d'une solution de chromate neutre de potassium, et enfin la liqueur normale décime de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte brique persistante. Il ne reste plus qu'à lire le volume de liqueur d'argent employé pour en déduire, à l'aide du tableau ci-contre, le poids d'acétone par litre d'urine.

VOLUME de la liqueur d'argent employée.	POIDS de l'acétone par litre d'urine.	VOLUME de la liqueur d'argent employée.	POIDS de l'acétone par litre d'urine.
0 ^m ,5.....	gr 0,033	20 cent. cubes.....	gr 1,118
1 centimètre cube.....	0,071	21 —	1,170
2 cent. cubes.....	0,133	22 —	1,221
3 —	0,200	23 —	1,272
4 —	0,262	24 —	1,322
5 —	0,317	25 —	1,374
6 —	0,372	26 —	1,425
7 —	0,424	27 —	1,476
8 —	0,476	28 —	1,527
9 —	0,523	29 —	1,578
10 —	0,570	30 —	1,629
11 —	0,626	31 —	1,680
12 —	0,682	32 —	1,731
13 —	0,738	33 —	1,782
14 —	0,800	34 —	1,832
15 —	0,854	35 —	1,882
16 —	0,908	36 —	1,933
17 —	0,962	37 —	1,983
18 —	1,011	38 —	2,033
19 —	1,066		

N° 161. — Extension de la réaction de Legal aux corps renfermant le groupe acétyle ou ses dérivés ; par M. G. DENIGÈS.

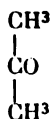
On sait, depuis les travaux de Külz et de Minkowski, que l'acétone trouvée dans certaines urines diabétiques a pour antécédent l'acide β -oxybutyrique



qui, par oxydation, peut fournir l'acide acétylacétique



lequel, perdant facilement CO^2 , donne de l'acétone



de sorte qu'il est à peu près constant de trouver ces trois substances réunies dans les cas dits d'*acétonurie*.

De plus, de telles urines qui, à cause de l'acétone qu'elles renferment, donnent la réaction de l'iodoforme avec le produit de leur distillation traité par l'iode et un alcali, se colorent, en outre, en rouge sous l'influence du perchlorure de fer, et bien que l'acétone ne donne pas de coloration avec ce réactif, on a cru primitivement voir une relation entre les deux réactions qui viennent d'être indiquées. Aussi trouve-t-on encore écrit dans plusieurs ouvrages classiques que l'on recherche l'acétone dans l'urine à l'aide du perchlorure de fer.

En réalité, la coloration rouge obtenue dans le cas cité est produite par l'acide acétylacétique : elle est due au noyau acétique de ce composé et on la retrouve avec les acétates, l'acide amido-acétique (glycocolle), etc.

En 1888, Legal publia une réaction de l'acétone, vraiment sensible, applicable à la recherche de ce corps dans l'urine et considérée aujourd'hui encore comme spécifique.

Elle consiste à additionner le liquide où l'on recherche l'acétone de quelques gouttes d'une solution de nitroprussiate de soude, puis d'un alcali caustique : il se produit une coloration rouge qui s'affaiblit peu à peu (1), mais dont la caractéristique est de passer au carmin par sursaturation avec de l'acide acétique cristallisable. On décèle ainsi directement jusqu'à 0^{rr},50 d'acétone par litre d'urine.

Je me suis demandé si, de même que la réaction colorée obtenue avec le perchlorure de fer, commune aux corps présentant les

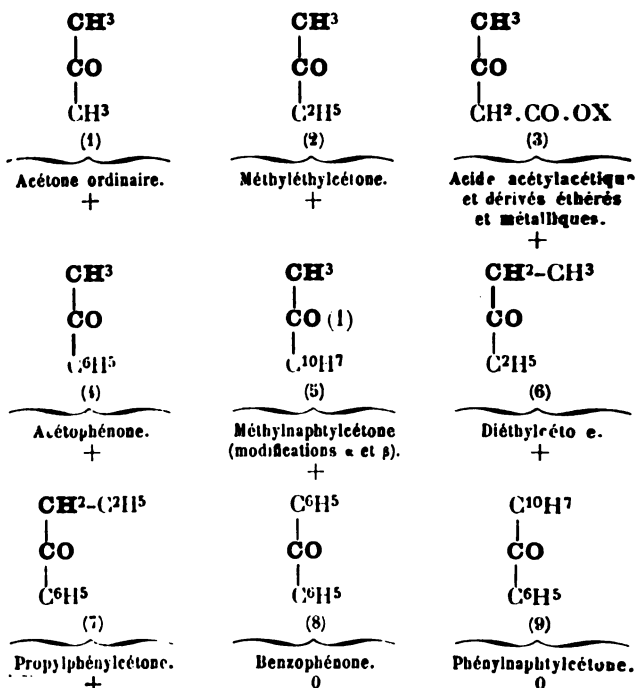
groupes $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO.OX} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO.AzX}^2 \end{array}$, modifiés ou non par substitution

dans le noyau CH^3 , la réaction de Legal ne caractérisait pas un groupe atomique déterminé ou une certaine fonction chimique.

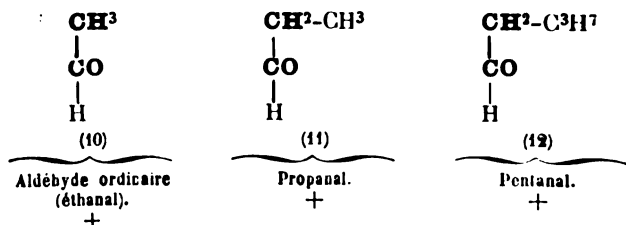
(1) La recommandation faite d'ordinaire de laisser s'affaiblir considérablement la teinte obtenue lors de l'addition d'alcali, avant d'ajouter l'acide acétique, est beaucoup plus nuisible qu'utile et diminue dans une forte mesure la sensibilité de la réaction. Il est donc nécessaire de verser l'acide aussitôt après l'alcali.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai tenté la réaction, d'abord avec divers corps acétoniques, puis avec un certain nombre de composés aldéhydiques, enfin sur des dérivés de l'acide acétique, toutes substances renfermant le groupement carbonyle **CO** de l'acétone. Je suis ainsi arrivé aux résultats suivants que je représente en mettant au-dessous du corps considéré le signe **+** quand la réaction a été positive, **0** quand elle a été nulle.

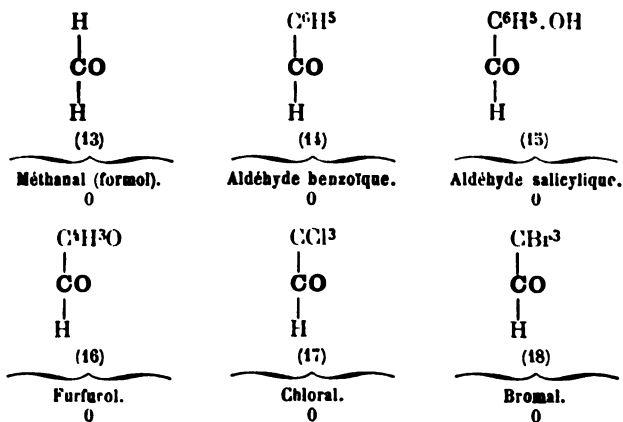
1° Composés acétoniques.



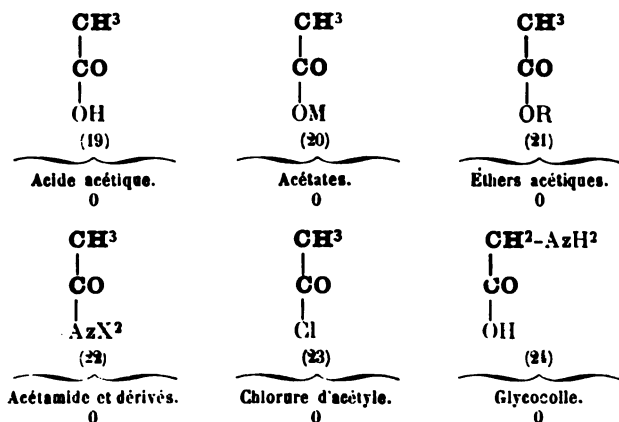
2° Composés aldéhydiques.



(1) Je dois à l'obligeance de M. L. Roussel, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Lyon, les deux échantillons de méthylnaphtylcétone α et β que j'ai essayés; je l'en remercie bien vivement.



3° Dérivés de l'acide acétique.



Pour celles de ces substances dont la réaction est positive, la coloration finale, obtenue après addition de l'acide acétique, est rouge ou carmin, à l'exception de l'acétophénone et des méthyl-naphtylcétones, qui fournissent une teinte d'un beau bleu.

En tenant compte de ces observations et en consultant le tableau qui précède, on constate :

1° Que tous les corps donnant la réaction de Legal possèdent le groupement acétyle $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ (corps 1, 2, 3, 4, 5 et 10), dont le carbonyle est, en outre, en relation avec H ou un noyau hydrocarboné, ou un dérivé de ce groupement par substitution carbonée dans CH^3 (corps 6, 7, 11 et 12) ;

2° Que les substances renfermant un groupe acétyle, simple ou modifié dans CH^3 , mais dont le carbonyle est en relation avec OH, OR, OM, AzX^a ou Cl, ne donnent pas la réaction de Legal; ce sont celles, au contraire, qui sont colorées par les sels ferriques;

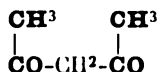
3° Que les composés qui contiennent un groupe acétyle, dont le carbonyle est en relation avec un noyau hydrocarboné aromatique (corps 4 et 5), donnent une coloration *bleue* lorsqu'on les soumet à la réaction de Legal. Ce fait peut être rapproché de ce qui se passe dans la série des matières colorantes se rattachant aux rosanilines, dans lesquelles l'introduction de radicaux phénylés fait virer la coloration vers le bleu; les fuchsines ordinaires sont rouges, les fuchsines phénylées sont bleues (bleu de Lyon).

Toutefois, dans le cas (7) où le groupe hydrocarboné CH^3 de l'acétyle est substitué par un radical gras, de condensation un peu élevée, il y a en quelque sorte prédominance de ce radical sur le noyau aromatique fixé au carbonyle et la coloration tend vers le rouge; c'est ce qui se passe avec la propylphénylcétone.

La loi de coloration que nous venons d'établir doit, si elle est exacte, permettre de prévoir si un corps donné présente ou non la réaction de Legal.

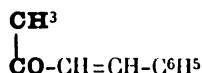
Essayons-en l'application sur des corps: 1° de fonction cétonique; 2° de fonction aldéhydique; 3° se rattachant à la série acétique.

1° La β -dicétone la plus simple, acétylacétone de A. Combes:



doit, ainsi que nous le montre sa formule de structure, présenter à un haut degré la réaction de Legal, car elle réunit dans une même molécule deux fois le groupement acétyle: l'expérience apprend que, de tous les corps essayés, l'acétylacétone est, en effet, la plus sensible (10 fois plus, au moins, que l'acétone ordinaire) à la réaction de Legal.

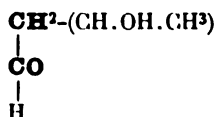
La benzylidène-acétone



traitée par le nitroprussiate de soude, un alcali, puis l'acide acétique, doit fournir une coloration bleue à cause de la présence dans sa molécule du radical phényle qui ne doit pas être contrebalancé

par le groupement éthylénique peu hydrogéné $\text{CH}=\text{CH}$. On obtient, en effet, la coloration bleue prévue, avec cette seule modification que l'addition de nitroprussiate et d'alcali donne une teinte feuille morte et non rougeâtre ou carmin, comme dans les cas ordinaires, teinte que l'acide acétique convertit en un bleu intense.

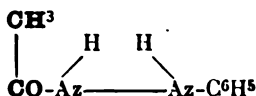
2° L'aldol de Würtz



renferme les éléments nécessaires pour fournir la réaction de Legal; il la donne, en effet, d'une manière fort nette.

3° Tous les dérivés de l'acide acétique que j'ai essayés m'ont conduit à des résultats négatifs en les traitant par le nitroprussiate de soude, un alcali, puis l'acide acétique.

Toutefois, l'acétylphénylhydrazine



bien que rentrant dans la catégorie des corps $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CO}.\text{Az} \end{array} < \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{X} \end{array}$, négatifs vis-à-vis la réaction de Legal, donne une réaction positive, contrairement à ce qu'on devait attendre.

En étudiant de près le phénomène, j'ai vu que le fait était dû au noyau hydrazinique seul et qu'on le retrouvait avec la phénylhydrazine et ses dérivés de substitution. M. Dupouy m'a dit avoir eu lui-même, incidemment, l'occasion de le constater avec le premier de ces produits.

J'ai pu cependant différencier la coloration obtenue avec les hydrazines de celle que donnent les autres produits acétylés indiqués plus haut : tandis que l'acide chlorhydrique dégrade la teinte obtenue avec les aldéhydes et les cétones grasses et fait passer au rouge la coloration bleue obtenue avec l'acétophénone, par exemple, il fait virer au bleu violacé la teinte fournie par les hydrazines, et, de plus, la coloration est dans ce dernier cas très persistante.

Les résultats pratiques de cette étude sont les suivants. La réaction de Legal n'est pas spécifique pour l'acétone, puisqu'elle appartient aux corps présentant le groupement acétyle ou ses dérivés avec certaines liaisons de son carbonyle; l'acide acétylacétique

rentrant dans la catégorie de ces corps, on ne peut dire quelle est la part qui revient à l'acétone ou à cet acide quand on obtient la réaction colorée avec le nitroprussiate dans l'urine.

Toutefois, elle sera toujours utile à essayer, concurremment avec le chlorure ferrique, dans le cas des urines diabétiques, puisqu'elle s'applique à deux des substances qu'on peut rencontrer dans ces urines.

Cette réaction est d'une extrême sensibilité pour l'acétylacétone : elle permet de découvrir ce corps dilué au cent millième.

Elle est aussi très sensible pour l'acétophénone ou hypnone et permet de distinguer facilement ce corps, employé depuis plusieurs années comme médicament, de l'aldéhyde benzoïque qui s'en rapproche par l'odeur. Enfin, elle permet de reconnaître les hydrazines simples ou substituées.

Pour l'appliquer, on met dans un tube 2 ou 3 centimètres cubes du produit (dilué s'il est trop concentré), on ajoute 5 à 6 gouttes d'une solution récente à 10 0/0 de nitroprussiate de soude, ou un petit cristal de ce corps, puis 3 ou 4 gouttes de lessive des savonniers, on agite et on verse rapidement 10 à 12 gouttes d'acide acétique : la coloration attendue doit se produire aussitôt.

N° 162. — Dosage volumétrique rapide du thiophène dans la benzine ; par M. G. DENIGÈS.

En combinant les résultats développés dans un précédent travail (1) sur deux composés du sulfate mercurique avec le thiophène, etc., et la méthode générale pour le dosage du mercure que j'ai indiquée tout récemment (2), je suis arrivé à pouvoir doser très rapidement le thiophène dans la benzine.

Voici le mode opératoire qu'il convient d'employer : mettre dans un flacon de 60 à 90 grammes 2 centimètres cubes de la benzine à essayer et 30 centimètres cubes d'alcool méthylique *exempt d'acétone* ; ajouter rapidement 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate mercurique ainsi préparée :

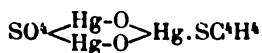
Oxyde mercurique (rouge).....	50 ^{gr}
Acide sulfurique pur.....	200 ^{cc}
Eau distillée.....	1000 ^{cc}

Boucher le flacon, agiter et abandonner au repos pendant vingt

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 537; 1895.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 15, p. 862; 1896.

minutes ; au bout de ce temps, filtrer pour séparer la combinaison



qui prend naissance dans ces conditions.

Recueillir le filtratum à l'abri de toute évaporation et en prélever 21 centimètres cubes, correspondant à 1 centimètre cube de benzine, qu'on mettra dans un vase de Bohême ou un matras d'un litre avec 350 centimètres cubes d'eau, 15 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres cubes de cyanure de potassium (équivalent à $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$) et 5 à 6 gouttes d'iodure de potassium à 20 0/0, puis agiter.

Le trouble que forme au début la benzine, insolubilisée par l'addition de l'eau, disparaît à mesure qu'augmentent les affusions de ce liquide ; s'il persistait un louche, on chaufferait très légèrement jusqu'à clarification complète.

Enfin, dans la masse éclaircie, on verse de l'azotate d'argent déci-normal jusqu'à trouble permanent.

En désignant par n le nombre de centimètres cubes de cette dernière liqueur employés pour arriver à ce résultat, on a, pour la proportion x de thiophène, contenue dans 1 litre de benzine essayée :

$$x = (n - 0^{\text{cc}}, 3) \times 2^{\text{gr}}, 80.$$

Si la benzine renfermait plus de 25 grammes de thiophène par litre, on n'en prendrait que 1 centimètre cube pour le dosage.

N° 163. — Sur un procédé de purification, au moyen du chlorure d'aluminium, de carbures renfermant du thiophène, ses homologues et d'autres impuretés. Application à la purification du benzène et du toluène ; par MM. HALLER et E. MICHEL.

On sait, depuis les recherches de M. V. Meyer, qu'une des impuretés les plus persistantes du benzène est le thiophène, et que les benzènes, même cristallisables du commerce, en renferment toujours des quantités plus ou moins considérables. On sait aussi que M. V. Meyer a préconisé l'emploi de l'acide sulfurique pour débarrasser les carbures $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ des produits sulfurés qu'ils renferment. Plusieurs traitements à l'acide sont d'ailleurs nécessaires pour éliminer complètement le thiophène et ses homologues ; aussi l'opération est-elle longue et dispendieuse.

On connaît encore un autre procédé fort élégant, pour éliminer le thiophène du benzène. Ce procédé, dû à M. Denigès (1), est basé sur la propriété que possède le composé C^4H^4S de se combiner aux sels mercuriques pour donner des combinaisons moléculaires insolubles.

Cette propriété avait été mise en évidence par M. Vohlard (2) par l'emploi du chlorure mercurique et a d'ailleurs été utilisée par M. Heusler (3) pour séparer le thiophène et homologues des huiles minérales.

M. Denigès substitue avantageusement le sulfate mercurique au chlorure et chauffe le carbure en vase fermé, avec une solution de SO^4Hg . Il se forme dans ces conditions un sulfate basique de mercure et de thiophène $C^4H^4SHg^4O^2 \cdot 2SO^4$ qui se précipite et qui permet de doser le carbure sulfuré contenu dans le benzène.

Celui-ci, traité par de l'acide sulfurique et de l'isatine, ne donne plus la coloration bleue caractéristique de l'indophénine.

La réaction de M. Denigès, applicable quand il s'agit de doser le thiophène ou de préparer de petites quantités de benzène pur, n'est plus pratique lorsqu'on veut purifier de notables quantités de carbure.

En préparant de l'acide benzoylbenzoïque par la méthode de MM. Friedel et Crafts, l'un de nous a observé, il y a trois ans, que l'acide obtenu est plus pur quand, au lieu de partir de la benzine cristallisable n° 1 du commerce, on prend du carbure régénéré d'opérations précédentes, c'est-à-dire de benzène ayant déjà subi un traitement au chlorure d'aluminium. De plus, les rendements en acide étaient aussi plus considérables dans le second cas que dans le premier.

Purification du benzène. — Les quantités de chlorure d'aluminium à employer varient naturellement avec le degré de pureté de la benzine. Dans l'industrie, on trouve plusieurs numéros de benzine passant tous de 79 à 81°. La plus pure a été l'objet d'un traitement à l'acide sulfurique et sert à la plupart des usages. Pour la débarrasser des petites quantités de thiophène, il suffit d'employer de 0,50 à 1 0/0 de chlorure d'aluminium. Celle qui est la moins pure, tout en distillant de 80 à 81°, exigera l'emploi de 4 à 5 0/0 de chlorure pour être complètement exempte de thiophène.

Le degré de pureté approximatif d'une benzine peut être déter-

(1) *Comptes rendus*, 1895, t. 120, p. 628 et 781.

(2) *Annalen der Chemie*, 1891, t. 267, p. 177.

(3) *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 494.

miné au moyen de l'isatine et de l'acide sulfurique. Un carbure renfermant peu de thiophène donne, avec les réactifs ci-dessus, une belle coloration bleue, tandis qu'une benzine très chargée d'impuretés se colore en brun sale qui masque la couleur de l'indophénine.

La benzine, autant que possible exempte d'eau et passant de 79 à 81°, est additionnée de chlorure d'aluminium sec et chauffé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, le carbure se colore en rouge brun plus ou moins foncé et laisse déposer une couche d'un produit visqueux d'autant plus considérable que le carbure est plus impur. Toutefois, les benzines peu riches en thiophène et ayant été partiellement purifiées par l'acide sulfurique ne donnent pas de dépôt et se colorent simplement en rouge. Dans le cours du traitement, il se dégage des acides chlorhydrique et sulfhydrique. Sans changer de ballon, on distille le produit, on lave le liquide qui passe avec une solution de soude ou de carbonate de soude et on le sèche sur du chlorure de calcium. Dans le cas où l'alcali n'a pas enlevé tout l'hydrogène sulfuré, on introduit de la tournure de cuivre dans le carbure.

Il n'est même pas nécessaire de chauffer le carbure en présence du chlorure d'aluminium ; un simple contact avec agitation à froid suffit pour rassembler au bout de quelque temps le produit rougeâtre et visqueux au fond du ballon.

Enfin, au lieu de rectifier le carbure en présence du dépôt visqueux, on peut le décanter dans un autre rectificateur pour terminer l'opération. Dans ce cas, il faut avoir soin d'opérer dans des vases secs et d'éviter l'introduction de l'eau dans le carbure. Sans cette précaution, une partie du thiophène est régénérée.

Cette matière visqueuse, traitée par de l'eau, se décompose en dégageant des torrents d'acide sulfhydrique mêlé à un corps dont l'odeur rappelle celle de l'hydrogène phosphoré ou des mercaptans. De nombreux essais entrepris pour isoler de cette matière un produit à composition définie n'ont pas abouti.

Une benzine ainsi purifiée ne donne non seulement plus la réaction de l'indophénine, mais, mise en présence de l'acide sulfurique, elle ne se colore presque plus, même au bout de quelques jours de contact. Un carbure débarrassé du thiophène par la méthode de M. Denigès, tout en ne donnant pas de coloration bleue avec l'acide sulfurique et l'isatine, brunit encore quand on l'abandonne pendant quelque temps avec l'acide sulfurique.

Il semble donc que le chlorure d'aluminium a pour effet d'enlever à la benzine, outre le thiophène, d'autres impuretés qui sont contenues dans le carbure et qui y restent après le traitement au sulfate mercurique.

Pour juger du degré de pureté des benzines purifiées par le chlorure d'aluminium, on a pris les points de congélation avant et après le traitement du carbure.

Point de congélation d'un benzène cristallisable très impur...	5,275
Point de congélation d'un même carbure après traitement à $Al^{2}Cl^{6}$	5,375
Point de congélation d'un carbure exempt de thiophène, purifié par $SO^{4}Hg$	5,320

Ces derniers chiffres semblent également montrer qu'outre le thiophène, le carbure purifié par le sulfate mercurique renferme encore d'autres impuretés, à moins que le traitement de la benzine par le chlorure d'aluminium ne détermine la formation d'un corps qui en élève le point de congélation.

Rendement. — 1° Un kilogramme de benzène cristallisable n° 1, déjà traité par de l'acide sulfurique, mais renfermant encore du thiophène, a été totalement purifié avec 5 grammes de chlorure d'aluminium, avec un rendement de 980 grammes, soit 98 0/0 en benzine pure.

2° Une benzine cristallisable n° 2 a exigé l'emploi de 30 grammes de chlorure d'aluminium par kilogramme et a fourni 910 grammes de benzine ne donnant plus la réaction de l'indophénine, soit un rendement de 91 0/0.

3° Une benzine n° 3, très impure, exigeant 50 grammes de chlorure d'aluminium par kilogramme pour être purifiée, a subi une perte de près de 20 0/0, le rendement n'ayant été que de 800 grammes.

Toluène. — Comme son homologue inférieur, le toluène renferme un carbure cyclique sulfuré, le thiotolène $C^6H^3(CH^3)S$, qui donne en présence du chloroforme, avec l'acide sulfurique et laphénanthrènequinone, une coloration violette.

On peut également purifier ce carbure au moyen du chlorure d'aluminium, mais les rendements sont de beaucoup inférieurs à ceux qu'on obtient avec le benzène; c'est qu'en présence du toluène bouillant, le chlorure d'aluminium exerce une action plus profonde, comme l'ont montré d'abord MM. Friedel et Crafts, puis M. Anschutz.

Les essais entrepris avec un toluène distillant de 109,5 à 111°, et

donnant avec l'acide sulfurique concentré une coloration jaune foncé, ont donné les résultats suivants :

Chauffés pendant une heure au bain de sable avec 2 0/0 de chlorure d'aluminium, 2 kilogrammes de toluène ont fourni :

78	grammes de produits passant au dessous de 109°,5
1551	— de carbure (toluène) passant de 109,5 à 111°
245	— de produit distillant au-dessus de 111°
152	— de résidus

Rendement en toluène pur 77.55 0/0.

Une autre opération, conduite de la même façon, a donné un rendement de 77,62 0/0.

Une troisième a fourni 73,85 0/0 de carbure passant de 109°,5 à 111°.

Un toluène ainsi purifié n'est plus coloré par l'acide sulfurique concentré et ne donne plus la réaction de la phénanthrènequinone.

Ces recherches, exécutées en 1893 et 1894, ont fait l'objet d'une prise de brevet en France (1), en Allemagne (2) et en Angleterre, par la *Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis*, et devaient être poursuivies, dans le même but, sur les pétroles de différentes origines, quand nous avons eu connaissance du texte d'une patente demandée (3), quelques mois après celle de l'usine de Saint-Denis, en Allemagne, sur la *purification des huiles minérales par le chlorure d'aluminium*, par M. Heusler (4), et des différentes recherches sur les pétroles auxquelles se livrait ce savant.

Nous avons naturellement abandonné ce sujet, d'autant plus qu'entre temps, le *Moniteur scientifique du Dr Quesneville* (5) a publié le brevet de M. Lœwenberg sur un procédé d'épuration des pétroles au moyen d'un certain nombre de sulfates et chlorures parmi lesquels se trouvait le chlorure d'aluminium.

Rappelons aussi que, dans un autre but, MM. Friedel et Crafts (6) ont déjà étudié l'action du chlorure Al^3Cl^6 sur les pétroles.

Si nous insistons sur ces détails, c'est que nous avons été étonnés de voir que M. Heusler (7) n'ait pas réussi à purifier la benzine

(1) N° 240111. — Voir aussi *Moniteur scientifique*, 1895, p. 121 des brevets.

(2) D. R. P. (brevet Société de Saint-Denis), n° 79505, du 27 juillet 1894; Accordé le 26 décembre 1894.

(3) D. R. P. (brevet Heusler), n° 83494, du 15 décembre 1894; Accordé le 10 juin 1895.

(4) *D. ch. G.*, 1895, p. 493.

(5) *Moniteur scientifique*, 1895, p. 74 des brevets.

(6) *Bull. Soc. chim. de Paris*, (2), t. 37, p. 49.

(7) *Zeit. f. angewandte Ch.*, 1896, p. 288 et 318.

industrielle au moyen du procédé décrit dans le brevet de la Société de Saint-Denis.

Cela tient probablement à ce qu'après le traitement au chlorure d'aluminium, ce savant a décanté la benzine et l'a distillée dans un courant de vapeur d'eau. Or, nous avons remarqué que, si l'on veut obtenir un produit exempt de thiophène, *il faut éviter l'intervention de l'eau sur le carbure après l'action du chlorure* et le soumettre directement à la distillation.

Nous espérons que les détails que nous venons de donner lui permettront dorénavant de confirmer nos résultats et ajoutons que le procédé est couramment employé, non seulement à l'usine de Saint-Denis où il est exploité industriellement, mais encore dans plusieurs laboratoires, notamment dans ceux de l'École de chimie de Mulhouse (1).

N° 154. — Analyse d'une des pierres météoriques tombées à Madrid le 10 février 1896; par M. SANTIAGO BONILLA MIRAT.

Densité à 15°.....	3,6189
Eau hygroscopique 0/0.....	0,2841
Silice.....	58.86 %
Magnésie.....	15.95
Fer métallique.....	7.75
Sulfure ferreux.....	7.23
Oxyde ferrique.....	5.11
Alumine.....	2.36
Nickel.....	1.30
Chaux.....	0.51
Bioxyde de manganèse.....	0.08
Phosphore, chrome, cuivre, sodium, potassium, lithium et matière organique azotée.	0.85
	100.00

(1) Pendant que ce mémoire était en cours d'impression, M. Eyvind Børdtker a publié une note sur le même sujet, dans les *Comptes rendus* du 3 août dernier. L'auteur n'ajoute aucun fait nouveau à ce que nous avons déjà publié antérieurement (voir brevet cité plus haut et aussi *Bulletin de la Société chimique de Paris*, avril 1896, p. 390). Dans cette dernière note, nous signalons le dégagement d'acides sulfhydrique et chlorhydrique qui se produit quand on traite la benzine thiophénique par AlCl_3 , réaction que M. Berthelot croit nous avoir échappé.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le rôle de l'alumine dans la composition des verres ;
Léon APPERT (*C. R.*, t. 122, p. 672). — Il résulte des recherches analytiques et synthétiques de l'auteur que :

1° L'introduction de l'alumine dans les verres empêche et tout au moins retarde la dévitrification qui tend toujours à se produire par suite d'un abaissement lent et répété de la température ;

2° La présence de l'alumine dans un verre permet de remplacer sans inconvénient et, au contraire, avec avantage, une partie de la base alcaline, soude ou potasse, par une quantité équivalente de chaux. Le verre, ainsi modifié dans sa composition, est plus solide, moins altérable et plus élastique ;

3° L'alumine peut être substituée à la silice, sans inconvénient, dans une proportion ne dépassant pas 7 à 8 0/0. La fusibilité du verre en est légèrement augmentée. Sa malléabilité n'est pas sensiblement diminuée ;

4° Les seuls inconvénients que peut amener l'emploi de l'alumine pour les verres incolores résident dans l'augmentation de coloration qu'elle peut leur procurer. Cette coloration résulte, non de l'alumine elle-même, mais de son action sur l'oxyde de fer, toujours contenu à l'état d'impureté, qu'elle tend à faire passer au minimum.

En résumé, l'emploi de l'alumine qui, seule, permet l'introduction, dans les verres à bouteilles, de fortes proportions de bases terreuses, doit être étendu également aux verres destinés à d'autres usages, tels que les verres à glaces, les verres à vitre et principalement les verres de gobeletterie. Les qualités de ces verres n'en seront qu'améliorées.

L'introduction de l'alumine peut être faite avantageusement, dans ce cas, par l'emploi d'argiles pures ou, de préférence, par l'emploi de feldspaths qu'on trouve à bas prix. On devra choisir des matières premières les plus pures possibles parmi celles destinées à fournir la silice, la soude et la chaux. P. ADAM.

Sur un nouvel élément contenu dans les terres rares voisines du samarium ; Eug. DEMARÇAY (*C. R.*, t. 122, p. 728). — On sait que Marignac a obtenu par fractionnement des terres voisines du samarium à sulfates potassiques peu solubles, une terre qu'il nomma d'abord Y_{a} , puis gadolinium, après que M. Lecoq de

Boisbaudran l'eut plus nettement caractérisé par son spectre particulier. En fractionnant par cristallisation, dans l'acide azotique fumant ($d=1,45$), la portion des terres rares riches en samarium, l'auteur a séparé d'abord un azotate incolore, peu soluble à froid, ne donnant plus que de faibles traces des bandes d'absorption du samarium, et montrant avec l'étincelle un très beau et riche spectre du gadolinium, puis des fractions plus solubles de plus en plus jaunes jusqu'à des portions d'un jaune orangé et très intense.

Ces dernières fournissent un beau spectre de lignes sans traces des raies ni des bandes du gadolinium. Si l'on examine à l'étincelle les fractions internes, on voit les raies fortes du gadolinium s'affaiblir à mesure que les azotates deviennent plus solubles et, inversement, les très faibles raies du samarium se renforcer de plus en plus.

Mais, à côté de ces dernières, il en est d'autres d'intensité moyenne dans le premier spectre, qui se renforcent d'abord pour atteindre leur maximum d'éclat, alors que les raies du gadolinium sont affaiblies et celles du samarium ne sont pas encore très fortes, et qui diminuent ensuite d'intensité pour ne plus paraître qu'assez faibles dans le samarium le plus pur que l'auteur possède encore.

On est donc obligé d'admettre la présence d'un azotate particulier, plus soluble dans l'acide azotique concentré que celui du gadolinium et moins que celui du samarium. La terre tirée de cet azotate diffère des terres rares déjà connues :

- 1° Par ses sels incolores sans spectre d'absorption ;
- 2° Elle est incolore, ce qui la distingue de la terbine ;
- 3° Elle diffère par son spectre, des oxydes de lanthane, cérium, gadolinium, ytterbium et terbium, seules terres rares à sels incolores encore connues.

Elle se distingue en outre beaucoup des oxydes de lanthane et cérium par sa basicité relativement faible et son sulfate double potassique relativement soluble, de l'ytterbine par sa basicité relativement forte et le peu de solubilité de ce sulfate double ; mais elle se rapproche beaucoup de la gadoline et de la samarine dont son spectre la distingue. Le radical de cette terre sera désigné provisoirement par Σ et cette terre elle-même par Σ^2O^3 .

Outre Σ^2O^3 on peut soupçonner la présence d'un autre terre. Si, en effet, on compare avec soin les spectres du gadolinium et de Σ , on constate qu'outre les raies du premier, plus fortes dans le premier spectre que dans le deuxième, il s'en trouve d'autres à peu près aussi fortes dans l'un que dans l'autre et qui pourraient appartenir à un troisième élément. L'auteur cite les raies les plus caractéristiques de Σ .

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 165. — Sur l'abaissement du point de congélation d'une solution aqueuse (1) ; par M. A. PONSOT.

On définit le point de congélation d'une solution aqueuse, sous une pression donnée, la température à laquelle la glace est en équilibre de fusion au contact de la solution, dans cette condition de pression. Cela veut dire qu'il n'existe à ce contact aucune cause capable d'y produire une modification ; la quantité de glace reste invariable, ainsi que la température et la pression.

Dans la pratique, on prend une quantité notable de solution, sous la pression atmosphérique, et on y produit des paillettes de glace. Libres, dans la solution au repos, ces paillettes tendraient à se réunir à la surface libre de la solution, pour y former une plaque de glace ; fixées individuellement dans la solution en repos, elles n'y seraient pas toutes simultanément en équilibre de fusion, la pression et la concentration changeant d'un niveau à un autre.

Si, par agitation, on les fait alternativement monter et descendre dans la solution, on les place toutes dans les mêmes conditions de pression moyenne ; l'agitation, d'ailleurs, rend partout uniformes la température et la concentration de la solution.

On comprend que, dans ces conditions, il pourrait s'établir un régime permanent, ou, pour chaque parcelle de glace, un même équilibre de fusion si l'agitation, en produisant de la chaleur, ne venait détruire cet équilibre à chaque instant.

On peut cependant réaliser un tel équilibre : il suffit de placer le vase contenant la solution et la glace agitées dans un bain à température uniforme, demeurant invariable, quels que soient les échanges calorifiques.

L'équilibre s'établit dans des conditions telles que la chaleur

(1) Résumé d'une partie de la thèse : *Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues*. Paris, Gauthier-Villars, éditeurs, mars 1896.

dégagée dans l'agitation est enlevée exactement par le rayonnement du bain extérieur.

Si on réduit l'agitation au minimum, on réalise presque exactement l'équilibre des corps au repos, alors :

La température invariable est une température d'équilibre entre la glace et la solution, sous la pression moyenne exercée sur la glace, ou approximativement sous la pression exercée sur la surface libre de la solution ; c'est la température de congélation de la solution dans cette condition de pression.

De là, la méthode suivante pour l'étude des congélations :

1° Réaliser un milieu à température autant que possible invariable, entourant l'éprouvette cryoscopique ; on y arrive avec une solution saturée d'un sel, qu'on refroidit par un mélange de glace et de sel marin, en proportions convenables, afin de former lentement le cryosel. Pendant tout le temps de cette formation, la température ne change pas.

2° Dans l'éprouvette cryoscopique, on produit une gaine de glace et on y verse une solution congelée avec des paillettes de glace et à une température très voisine de celle du bain de cryosel ; on la place dans ce bain.

3° On agite la solution, autant que possible dans le sens vertical, on attend que la température devienne stationnaire.

4° Après avoir noté cette température, on décante la partie restée liquide de la solution et on en détermine la concentration.

On peut aussi opérer avec la méthode usuelle de la manière suivante : on produit la surfusion de la solution, on la place dans le bain de cryosel, on fait cesser la surfusion et on agite lentement.

La concentration originelle de la solution et le degré de surfusion ont été choisis de telle sorte que la température maximum obtenue par la congélation soit à peu près la température du cryosel, qu'elle corresponde autant que possible à un régime permanent, avec un rayonnement presque nul.

Après huit ou dix minutes de température constante, on note cette température, on décante la solution, on en cherche la concentration.

La concentration est déterminée de préférence par l'analyse quantitative ; on peut aussi la calculer d'après la concentration originelle, le degré de surfusion, etc.

L'appareil ayant servi pour l'application de ces méthodes est assez différent des appareils classiques de M. Raoult (*thèse*, p. 24).

Il est possible qu'en modifiant ces derniers, on puisse les utiliser, surtout pour l'application de la deuxième méthode.

La première méthode a servi pour la détermination du point de congélation des solutions aqueuses de dix corps ; la deuxième a été employée dans le cas des solutions sucrées (*thèse*, p. 43 et suiv.).

Les deux méthodes ont été comparées directement et elles ont donné des résultats absolument concordants (*thèse*, p. 36).

Ces résultats sont très différents de ceux donnés par les expérimentateurs qui se sont occupés des mêmes solutions, et cela tient principalement à ce que tous ont employé la méthode usuelle dans des conditions défectueuses, c'est-à-dire autres que celles d'un régime permanent. Dans ces conditions, la température maximum est atteinte lorsque la chaleur enlevée au mélange de solution et de glace, dans l'unité de temps, devient égale à la somme des chaleurs dégagées par l'agitation et par la formation de glace dans le même temps. Elle correspond donc à une certaine vitesse de formation de la glace ; autrement dit, il y a encore surfusion, il n'y a pas équilibre entre la glace et la solution.

Si donc, à la température maximum, on décante la partie liquide de la solution, en prenant cette température maximum observée pour son point de congélation, on a un point de congélation trop bas ; la différence avec le point de congélation réel peut être appelée, par abréviation, affaissement du point de congélation. On conçoit facilement que cet affaissement augmente avec le rayonnement.

Si cet affaissement était le même pour l'eau pure et la solution, il s'éliminerait dans la différence, c'est-à-dire dans l'abaissement du point de congélation de la solution.

Plusieurs expérimentateurs avaient pensé qu'il en était ainsi en opérant toujours de la même manière, avec un même rayonnement final ; mais ils n'avaient pas tenu compte de ce fait que la vitesse de formation de la glace dans une solution dépend de la concentration de la solution (*thèse*, p. 39).

On sait, à ce sujet, que, toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de formation de la glace diminue avec la concentration. Il en est de même de la chaleur dégagée dans cette formation, par conséquent, l'affaissement du point de congélation s'accroît avec la concentration.

Ayant étudié l'influence de bains réfrigérants à température invariable sur la forme de la courbe des abaissements moléculaires avec les solutions d'un même corps, j'avais été amené à prévoir

les résultats qu'on doit obtenir en opérant toujours avec un même rayonnement (*thèse*, p. 41).

« L'abaissement limite et les abaissements observés sont d'autant plus grands que le rayonnement est plus intense ; les courbes des abaissements se relèvent fortement à l'origine ; pour des concentrations croissantes, elles se rapprochent de la courbe des vrais abaissements parce que l'affaissement du point de congélation a une valeur relative de moins en moins importante, par rapport à l'abaissement lui-même. »

M. Raoult (1) ayant étudié l'influence du rayonnement sur le point de congélation, me donne d'abord raison sur le fait fondamental : en opérant toujours dans les mêmes conditions, on n'a pas le véritable abaissement du point de congélation, comme il l'avait cru d'abord.

Mais ses conclusions s'éloignent des miennes au sujet de la valeur relative de l'affaissement du point de congélation par rapport à l'abaissement.

Examinons si ses conclusions sont bien fondées (2) :

1° M. Raoult, pour trouver le point de congélation réel d'une solution, détermine les points de congélation apparents, correspondant à des vitesses de refroidissement différentes de la solution originelle en surfusion, lorsque sa température en s'abaissant passe par ce point de congélation ; le point de congélation réel correspondant à une vitesse nulle s'obtient par une construction graphique.

Ce point de congélation réel correspond à un régime permanent entre la solution en surfusion et le réfrigérant ; il devrait correspondre à un régime permanent entre la solution congelée et le réfrigérant.

A cause de la grande vitesse de rotation de l'agitateur, à cause du frottement plus grand dans la solution congelée, je pense qu'un régime permanent dans le premier cas correspond à une vitesse de réchauffement dans le deuxième.

2° M. Raoult trouve que, toutes choses égales d'ailleurs, c'est-à-dire pour une même vitesse de refroidissement v_1 et pour une série de solutions d'un même corps, l'affaissement du point de congélation $t_0 - t_1$ est proportionnel à la concentration (s).

Je fais mes réserves au sujet de cette nouvelle règle empirique, à cause de l'erreur relative avec laquelle $t_0 - t_1$ peut être déterminé.

(1) *Comptes Rendus*, 8 juin 1893.

(2) *Comptes Rendus*, 20 juillet 1896.

D'ailleurs, elle entraîne comme conséquence une relation inacceptable. On a :

$$t_0 - t_1 = Bs,$$

d'autre part :

$$v_1 = R = K(t_0 - t_1),$$

d'où :

$$R = KBs.$$

K serait en raison inverse de s ; K serait infini pour $s=0$.

3° M. Raoult admet que l'abaissement est proportionnel à la concentration ; cette règle empirique ne peut être appliquée à un grand nombre de solutions étendues, celles de BaCl_2 , H_2SO_4 , $\text{Pb}(\text{AzO}_3)_2$, par exemple, car, pour des abaissements inférieurs à 1° , le coefficient d'abaissement subit des variations très grandes.

4° D'après les remarques précédentes, $t_0 - t_1$ n'est pas proportionnel à l'abaissement et, par suite, les conséquences déduites par M. Raoult de la proportionnalité ne sont pas justifiées.

5° Si on représente la vitesse de réchauffement d'une solution en congélation (par la seule chaleur de congélation) par

$$[K - \varphi(s)] (t_0 - t_1),$$

K étant le coefficient correspondant à l'eau pure ; $\varphi(s)$ étant une fonction de la concentration s'annulant avec s et croissant avec s ou avec t_0 , v_1 étant la vitesse de refroidissement de la solution congelée (par les phénomènes calorifiques autres que la congélation), on a

$$t_0 - t_1 = \frac{v_1}{K - \varphi(s)},$$

$$\frac{t_0 - t_1}{t_0} = \frac{v_1}{K t_0 - t_0 \varphi(s)}.$$

Si v_1 et K sont des quantités finies et constantes et si t_0 décroît depuis une certaine valeur jusqu'à zéro, $\frac{t_0 - t_1}{t_0}$ croît, au contraire, jusqu'à l'infini.

Ceci concorde bien avec l'opinion que j'ai rappelée précédemment. Les faits, d'ailleurs, en fournissent une vérification.

M. Raoult a trouvé autrefois que de -1° à 0° , la courbe des coefficients d'abaissement tendait à devenir tangente à l'axe des ordonnées (1).

Ses nouveaux résultats sur les solutions sucrées (2) montrent

(1) *Progrès de la cryoscopie*, p. 36.

(2) *Comptes Rendus*, 1882.

encore un accroissement du coefficient d'abaissement à $-0,4$ à 0° , contrairement aux résultats de Pickering, Loomis, Nernst et Abegg, et à ceux que j'ai obtenus.

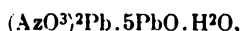
On peut diminuer $\frac{t_0 - t_1}{t_0}$ pour une valeur donnée de t_0 en augmentant $K - \varphi(s)$, soit par une plus grande surfusion, mais alors la correction de concentration devient très grande, soit en augmentant la vitesse de l'agitateur, ce qui peut entraîner une erreur systématique. Dans tous les cas, on ne peut faire la correction $t_0 - t_1$ rigoureusement, puisqu'on ne connaît pas la forme de $\varphi(s)$.

Il vaut donc mieux opérer avec $v_1 = 0$, puisque cela est possible.

Remarque. — Les observations de cette note s'appliquent aux solutions dans tous les dissolvants.

N° 166. — Recherches sur les nitrates basiques ;
par **M. ATHANASESCO.**

Dans une note publiée l'année dernière dans le *Bulletin* (1), j'ai exposé les résultats de mes recherches sur les nitrates basiques de plomb, et en parlant du nitrate hexaploombique



j'ai annoncé que ce sel ne pouvait s'obtenir de la manière indiquée par les traités, car en faisant digérer pendant trois semaines du nitrate neutre de plomb avec de l'ammoniaque en excès, j'ai obtenu non pas le sel hexabasique, mais un composé tétrabasique



et à la fin de ma note, j'ajoutais qu'il est possible que le premier composé existe aussi, mais qu'il se forme seulement par une digestion plus prolongée. Or j'ai fait une nouvelle expérience, en faisant digérer cette fois le nitrate neutre de plomb, avec un excès d'ammoniaque, non plus pendant trois semaines, mais pendant un an, et en agitant de temps à autre le flacon; j'ai obtenu de cette manière une substance ressemblant beaucoup avec celle que j'avais préparée l'an dernier, mais beaucoup mieux cristallisée et présentant exactement les mêmes caractères; l'analyse a donné aussi des

(1) *Bull. Soc. chim.*, 20 février 1895, p. 175.

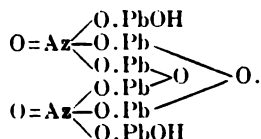
résultats absolument concordants avec ceux trouvés pour le nitrate tétraplombique. De ces expériences je crois pouvoir tirer la conclusion définitive que dans les conditions indiquées, c'est-à-dire par digestion *aussi prolongée que possible* du nitrate neutre avec de l'ammoniaque, il ne se forme point de nitrate hexaplombique, mais un nitrate tétraplombique. Ce nitrate hexaplombique existe pourtant, et j'ai réussi à l'obtenir, en faisant digérer avec de l'ammoniaque concentrée, toujours pendant un an, non pas *le nitrate neutre* mais le nitrate $\text{AzO}^3.\text{PbOH}$, obtenu lui-même par ébullition de la solution du nitrate neutre avec de la litharge. Il se forme au bout de ce temps des petits cristaux brillants, quelques-uns même assez gros, insolubles et indécomposables par l'eau, facilement solubles dans les acides. Sous l'influence de la chaleur ce composé perd toute son eau à 180° ; si l'on élève la température jusqu'à 200° , il se décompose.

Le dosage de l'eau a été effectué comme d'habitude par perte de poids; les dosages de l'acide azotique et de l'oxyde par les procédés dont j'ai déjà parlé dans ma première note; d'après les résultats trouvés, ce composé est bien un nitrate hexaplombique :



	Trouvé.	Calculé.
Az^2O^5	7.17	7.37
PbO	90.31-90.35	91.39
H^2O	1.70	1.24

Si l'on admet que l'eau que ce composé renferme est de l'eau de constitution, on pourrait lui attribuer la formule rationnelle suivante :



Nitrates basiques de zinc. — Divers auteurs ont décrit un assez grand nombre de ces composés; j'ai cherché tout d'abord à appliquer aussi dans ce cas la méthode de chauffage en tubes scellés, et j'ai chauffé vers 310° une solution assez concentrée (2 p. de sel et 1 p. d'eau) de nitrate neutre de zinc; il se forme ainsi au bout de quelques heures des petites aiguilles d'un blanc nacré, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides dilués, perdant l'eau à 180° et se décomposant au-dessus de 200° . On en a fait l'analyse, en dosant l'eau, l'acide azotique et l'oxyde de zinc, d'après les

mêmes méthodes, et l'on a trouvé des résultats tels que ce composé doit être représenté par la formule brute :

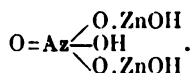


ou par celle moitié moindre :



	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Az^2O^5	21.94	"	22.28
ZnO	66.34	67.18	66.69
H^2O	11.78	12.12	11.10

Considérant l'eau de ce composé toujours comme de l'eau de constitution, on pourrait lui donner la formule rationnelle très simple



On peut obtenir aussi ce composé en chauffant en tubes scellés et à la même température la solution précédente additionnée d'un peu d'oxyde de zinc.

L'on a décrit aussi un nitrate basique $(\text{AzO}^3)^2\text{Zn}, 7\text{ZnO}, 4\text{H}^2\text{O}$, qui s'obtient par précipitation incomplète de la solution du nitrate neutre par l'ammoniaque ; pour vérifier si, en effet, on obtient dans ces conditions un composé basique ayant cette formule, ou une autre, j'ai fait plusieurs expériences en précipitant par une quantité d'ammoniaque plus ou moins grande des solutions de concentration différente de nitrate neutre de zinc ; j'ai obtenu ainsi des poudres blanches, complètement amorphes qui, à l'analyse, ont donné des résultats absolument discordants ; il est donc très probable que, dans ces conditions, il ne se forme pas des composés définis, mais des mélanges de plusieurs sels basiques qu'il est impossible de séparer.

Enfin j'ai préparé encore un nitrate basique de zinc par l'ébullition de la solution du nitrate neutre avec du zinc métallique. On opère de la manière suivante : on fait une solution très concentrée (environ 1 p. de sel et 1 p. d'eau) de nitrate neutre, on y introduit une certaine quantité de morceaux de zinc ; on fait bouillir pendant une journée et on filtre la liqueur bouillante ; il se dépose du jour au lendemain des fines aiguilles blanches qu'on sépare du liquide par filtration, ou ce qui est encore mieux, en les pressant entre

plusieurs doubles de papier buvard, car l'eau les altère légèrement. Soumis à l'action de la chaleur, ce composé perd toute son eau à une basse température, vers 130°, ce qu'on peut expliquer en admettant que son eau est de l'eau de cristallisation ; il se décompose au-dessus de 180°. En ce qui concerne sa formule, les résultats trouvés à l'analyse ont démontré que ce composé n'est point un nitrate hexabasique

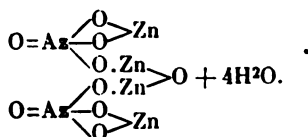


comme l'indiquent les traités, mais un nitrate tétrabasique



	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Az^2O^5	21.70	"	21.37
ZnO	64.82	64.98	64.37
H^2O	13.36	13.42	14.25

Si l'on admet, comme je l'ai dit plus haut, que l'eau de ce composé est de l'eau de cristallisation, on peut lui donner la formule rationnelle suivante :



Je poursuis actuellement l'étude d'autres nitrates basiques ; dans une prochaine note je publierai les résultats des recherches faites sur les nitrates de cadmium.

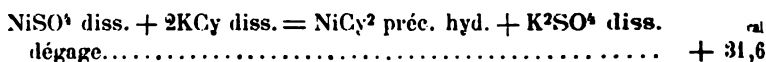
(Travail du laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Bucharest.)

N° 167. — Recherches sur le cyanure de nickel; par M. Raoul VARET.

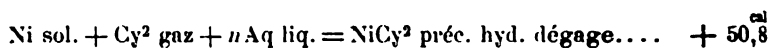
On ne possède aucune donnée thermochimique concernant les combinaisons cyanogénées du nickel. Aussi, ayant eu besoin de connaître certaines de ces données, j'ai institué, en vue de les déterminer, les expériences qui font l'objet de cette note.

I. *Cyanure de nickel.* — Pour mesurer la chaleur de formation du cyanure de nickel précipité et hydraté, j'ai employé la méthode des doubles décompositions réciproques. J'ai mis en œuvre quatre procédés différents.

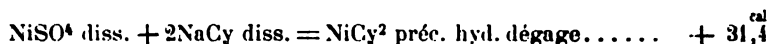
A. Sur une dissolution étendue de sulfate de nickel, j'ai fait agir une solution équivalente de cyanure de potassium, j'ai observé, vers 14°, que



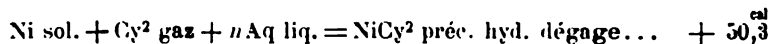
Sachant que, dans les mêmes conditions de température et de dilution, la formation, à partir des éléments pris dans leur état actuel de NiSO^4 dissous dégage $+228^{\text{cal}},6$, celle de 2KCy dissous $+128^{\text{cal}},2$, et celle de K^2SO^4 dissous $+337^{\text{cal}},6$; on en conclut :



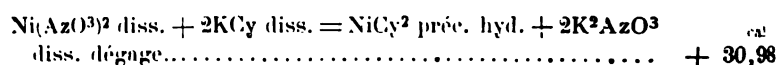
B. La précipitation d'une solution de sulfate de nickel par une liqueur équivalente de cyanure de sodium donne, vers 13° :



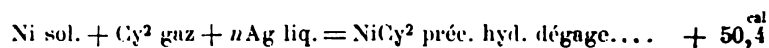
En observant que la formation à partir des éléments de 2NaCy dissous dégage $+118^{\text{cal}},8$, et que celle de Na^2SO^4 met en liberté $+328^{\text{cal}},5$, on aura :



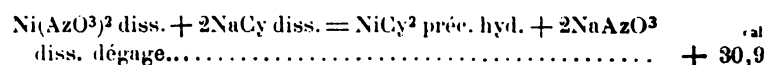
C. Sur une solution étendue d'azotate de nickel, j'ai fait agir une dissolution équivalente de cyanure de potassium, j'ai trouvé, vers 14°, que



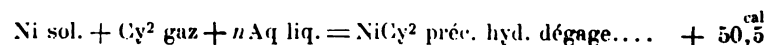
Sachant que la formation de $\text{Ni(AzO}^3)^2$ dissous dégage $+112^{\text{cal}},6$, et celle de $2\text{K}^2\text{AzO}^3$ dissous dégage $+221^{\text{cal}},4$, on tire de là :



D. L'action d'une dissolution de cyanure de sodium sur une solution étendue d'azotate de nickel donne, vers 14° :



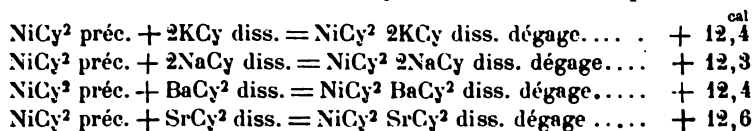
En employant les mêmes données auxiliaires que précédemment et en observant que la formation de 2NaAzO^3 dissous dégage $+211^{\text{cal}},8$, nous aurons :



La moyenne générale de ces quatre séries de déterminations nous donne :

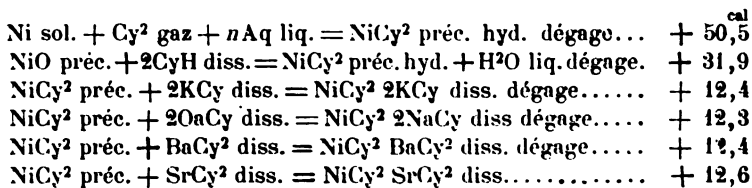


II. *Combinaisons du cyanure de nickel avec les cyanures des métaux alcalins et alcalino-terreux.* — Pour déterminer la chaleur de formation dans l'état dissous des principaux de ces composés, j'ai mesuré l'effet thermique qui accompagne la dissolution du cyanure de nickel précipité dans une dissolution étendue d'un cyanure alcalin ou alcalino-terreux, j'ai trouvé, vers 15°, que :



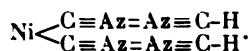
On remarquera que l'effet thermique mesuré dans ces diverses réactions est sensiblement constant, c'est là un fait général pour ces sortes de composés, comme je le montrerai dans un prochain travail consacré à l'étude des sels doubles.

Conclusions. — Nous avons donc, en résumé :



Les résultats obtenus pour les combinaisons du cyanure de nickel avec les cyanures alcalins et alcalino-terreux présentent un intérêt particulier. Ils montrent que ces composés, qui ne sont pas dissociables par la dialyse, peuvent être considérés comme engendrés par un acide complexe, l'acide nickélocyanhydrique, composé qui n'existe pas à l'état libre. Ils se distinguent donc des ferrocyanures et des ferricyanures, etc., moins par la différence de leur arrangement moléculaire que par une stabilité moindre.

Il est probable que dans ces composés l'azote fonctionne comme pentavalent. Nous pourrions alors envisager ces divers sels doubles comme des dérivés d'un acide nickélocyanhydrique qui aurait pour formule de constitution



Enfin, remarquons que la chaleur dégagée par la neutralisation

de l'oxyde de nickel précipité par l'acide cyanhydrique étendu est relativement considérable, ce qui explique les équilibres qui se produisent entre l'acide cyanhydrique et l'acide acétique, par exemple, lorsqu'on oppose ces deux corps vis-à-vis de l'oxyde de nickel.

**N° 168. — Sur les sels oxygénés de mercure;
par M. Raoul VARET.**

La connaissance de l'état sous lequel se trouvent les sulfate et azotate mercuriques au sein des liqueurs obtenues en dissolvant ces sels dans l'eau à la faveur d'un excès de leurs acides générateurs présente un grand intérêt pour la discussion des problèmes de mécanique chimique relatifs à la dissociation de ces composés par l'eau.

On peut, en effet, admettre que ces dissolutions renferment un sel mercurique dissous, soit à l'état de sel acide, soit à l'état de sel neutre, ou bien sous forme de sel basique.

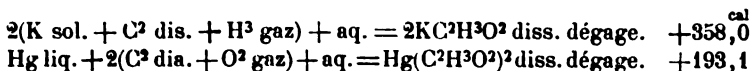
Les déterminaisons cryoscopiques de M. Raoult (*Ann. Chim. Phys.*, t. 41, 1884) et celles de M. Guinchant (*Soc. chim.*, 1896) montrent que le mercure n'est pas à l'état de sel basique au sein des solutions qui nous occupent; mais elles ne conduisent à aucune conclusion certaine en ce qui concerne l'existence des sels acides. C'est cette question que je me suis proposé de résoudre à l'aide de la thermochimie.

On sait que l'effet thermique qui accompagne la substitution d'un métal à un autre dans une solution saline est égal à la différence des chaleurs de formation du composé initial et du composé final. Ainsi, la quantité de chaleur mise en liberté par la substitution du potassium au mercure dans l'acétate mercurique sera égale à la différence des chaleurs de formation de l'acétate de potassium et de l'acétate de mercure, considérés en proportions équivalentes.

D'autre part, on sait, d'après Andrews, Favre et Silbermann, que la substitution d'un métal à un autre dans une solution saline dégage une quantité de chaleur constante pour chaque métal, quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel.

M. Berthelot a montré que cette dernière relation ne s'appliquait pas aux sels halogénés de mercure : chlorure, bromure et cyanure. Nous allons voir qu'elle convient rigoureusement aux sels oxygénés mercuriques.

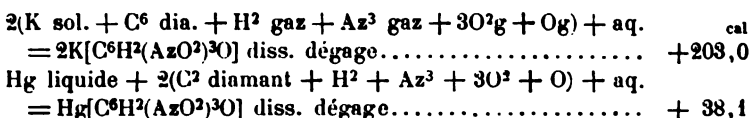
En effet, on a vers 15° :



La substitution de deux atomes de potassium à un atome de mercure, dans l'acétate mercurique dissous, dégage donc

$$358^{\text{cal}},0 - 193^{\text{cal}},1 = 164^{\text{cal}},9.$$

On a également, d'après mes expériences :



$$203^{\text{cal}},0 - 38^{\text{cal}},1 = 164^{\text{cal}},9.$$

Pour l'azotate nous aurons, en sachant que la formation à partir des éléments de 2 molécules d'azotate de potassium dissous dégage 221^{cal},7, et que celle de 1 molécule d'azotate mercurique dissous met en liberté 56^{cal},7

$$221^{\text{cal}},7 - 56^{\text{cal}},7 = 165^{\text{cal}},0.$$

Nous voyons que la substitution du potassium au mercure, dans les acétate, picrate et azotate mercuriques, dégage + 165^{cal},0.

Examinons ce qui se produit dans le cas des sulfates :

L'acide sulfurique est un acide bibasique et nous savons que la formation du sel neutre K²SO⁴ dégage, dans l'état dissous, 337^{cal},6. Nous savons aussi que la formation du sel acide dissous dans un excès d'acide sulfurique dégage + 335^{cal},0.

D'autre part, j'ai trouvé que la formation du sulfate mercurique dissous dans un excès d'acide dégageait + 170^{cal},0.

Supposons que ce dernier soit, au sein de sa solution, à l'état de sel acide comparable au sel correspondant de potassium, nous aurons :

$$335^{\text{cal}},0 - 170^{\text{cal}},0 = 165^{\text{cal}},0.$$

Au contraire, dans l'hypothèse du sulfate mercurique dissous à l'état de sel neutre, nous aurons

$$337^{\text{cal}},6 - 170^{\text{cal}},0 = 167^{\text{cal}},6.$$

Cette dernière valeur l'emporte de 2^{cal},6 sur celles que nous avons trouvées pour les autres sels oxygénés de mercure.

Conclusions. — 1° Les sels oxygénés de mercure suivent rigoureusement la loi des modules thermochimiques;

2° L'azotate mercurique est à l'état de sel neutre au sein de ses solutions mercuriques;

3° Le sulfate mercurique dissous dans un excès d'acide sulfurique est, à l'état de sel acide, absolument comparable aux sels de potassium et de sodium correspondants.

Je rappelle que la dialyse dissocie partiellement ces derniers en acide sulfurique et en sulfate neutre, ce qui montre qu'ils sont, au sein de leurs dissolutions, dans un état de dissociation partielle, variable avec les conditions de l'expérience.

N° 169. — Sur quelques combinaisons du phosphore avec le fer, le nickel et le cobalt; par M. A. GRANGER.

Quand on chauffe dans un courant de vapeur de phosphore les chlorures de fer, de nickel et de cobalt, il se forme un phosphure métallique et du chlorure phosphoreux. La réaction se fait facilement au rouge sombre, et il importe de ne pas laisser la température s'élever, car les phosphures ainsi préparés, sont moins bien cristallisés que ceux obtenus à basse température.

Ces trois phosphures ont la même formule, ce sont des sesquiphosphures; leurs propriétés sont analogues.

Pour préparer le sesquiphosphure de fer, on chauffe, dans un tube de verre vert, traversé par un courant de gaz carbonique, du phosphore et du chlorure ferrique placés dans deux nacelles. Le chlorure ferrique est d'abord réduit à l'état de chlorure ferreux, puis se transforme en sesquiphosphure de fer qui reste à l'état de croûte cristallisée autour de la nacelle. Il est nécessaire de purifier le produit du chlorure ferreux qu'il peut retenir, ce qui se fait aisément en le lavant à l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique.

Les chlorures de cobalt et de nickel se comportent comme le chlorure de fer; au rouge très sombre, le phosphore les transforme en sesquiphosphures.

Le sesquiphosphure de fer est gris très clair, il se présente sous forme de petits cristaux très brillants. Le sesquiphosphure de nickel est gris, son éclat est graphitique; il possède une structure schisteuse très marquée, il est très friable. Le sesquiphosphure de cobalt est noir, il se laisse facilement briser et donne une poussière cristalline douée de l'éclat métallique.

Ces corps ne sont pas magnétiques. Les acides azotique et chlorhydrique, l'eau régale sont sans action. Le chlore attaque facilement le sesquiphosphure de fer au voisinage du ramollissement du verre, il ne réagit sur les phosphures de cobalt et de nickel qu'au-dessus de cette température, ce qui ne permet pas d'utiliser son action pour l'analyse de ces deux composés. On les dissout à la longue dans la potasse bromée.

Ces corps peuvent être chauffés au rouge sombre, au contact de l'air sans altération; au rouge vif, dans la flamme du chalumeau à gaz d'éclairage et air, ils perdent du phosphore et laissent un résidu métallique fusible avec le phosphure de nickel, presque réfractaire quand on opère avec le composé du fer, et infusible dans le cas du phosphure de cobalt.

L'analyse du sesquiphosphure de fer a été faite en l'attaquant par le chlore, puis en reprenant par l'eau les produits de sa décomposition et évaporant à sec avec de l'acide sulfurique. On dissout alors dans le moins d'eau possible et on verse dans une solution chaude d'oxalate d'ammonium. La liqueur est électrolysée, en employant le dispositif de Classen, avec un courant de 1,5 ampère au début, et l'on termine avec 2,5 ampères. Le contenu de la capsule est évaporé et oxydé, soit par le brome, soit à chaud par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique. On précipite l'acide phosphorique par la liqueur magnésienne.

On procède un peu différemment pour l'analyse des sesquiphosphures de nickel et de cobalt. On les réduit d'abord en poudre fine et on les traite par la potasse bromée; on fait alors digérer au bain-marie pendant deux heures et on verse par petites portions et jusqu'à cessation de vapeurs de brome, de l'acide sulfurique étendu d'eau.

On évapore la liqueur à sec et on arrose la masse avec de l'acide sulfurique concentré, on porte au bain de sable et on maintient tant qu'il se dégage des vapeurs acides. Après refroidissement, on neutralise par l'ammoniaque après dissolution dans l'eau et on ajoute de l'oxalate d'ammonium. On termine l'analyse comme plus haut, en employant un courant un peu plus énergique (2 ampères au début, 3,5 à la fin). On peut aussi opérer l'électrolyse en solution ammoniacale.

Fe ³ P ³ .	Trouvé.	Calculé.
Fer.....	54.35	54.63
Phosphore	45.61	45.37
	<u>99.96</u>	<u>100.00</u>

Ni^2P^2 .	Trouvé.	Calculé.
Nickel.....	56.18	55.93
Phosphore.....	43.26	44.07
	99.44	100.00
Co^2P^2 .		
Cobalt.....	55.36	55.93
Phosphore.....	43.68	44.07
	99.04	100.00

La faiblesse des chiffres de cette dernière analyse tient à ce qu'il est toujours resté un résidu insoluble, trop faible pour pouvoir être déterminé, et assez important toutefois pour affaiblir les résultats.

J'ai songé, pour obtenir d'autres composés phosphorés avec les métaux précités, à faire agir sur eux les combinaisons halogénées du phosphore; dans ces conditions, l'haloïde et le phosphore attaquent tous deux le métal et donnent deux corps généralement faciles à séparer par de simples lavages.

Le trifluorure de phosphore au rouge attaque le fer, le nickel et le cobalt; malheureusement, l'élimination des fluorures n'est pas commode à effectuer d'une part, et, d'un autre côté, le tube de terre ou de porcelaine dans lequel on opère est fortement corrodé. Ces deux raisons, sans compter l'ennui du maniement du fluorure de phosphore, ne permettent pas d'étudier la réaction. J'ai pu toutefois isoler quelques cristaux d'un sous-phosphure de nickel que j'ai pu analyser.

Le chlorure phosphoreux réagit dès le rouge sombre sur le nickel; au rouge, son action se manifeste sur le fer et, au rouge vif, sur le cobalt (il est indispensable, pour ce dernier corps, d'opérer dans un tube de terre ou de porcelaine).

La préparation d'un phosphure de fer au moyen de l'action du trichlorure de phosphore se fait bien si l'on a soin de ne pas trop chauffer; dans ce dernier cas, le phosphure fond et s'altère. Avec le nickel, il convient de prendre les mêmes précautions, au rouge clair on trouve, au lieu d'une masse cristalline, une masse fondue, altérée par la chaleur et la couverte de la nacelle dans laquelle on a placé le métal. C'est surtout avec le cobalt qu'il faut redouter un excès de chauffe, car à cette haute température, sous l'action de la vapeur de trichlorure, la couverte se détruit et, si l'on n'a pas surveillé le feu, attaque le phosphure en donnant un silicate impossible à éliminer.

En opérant avec le trichlorure, il se forme, avec le fer, un phos-

phure qui répond à la formule Fe^4P^3 et, avec le cobalt et le nickel, deux sous-phosphures Co^3P et Ni^3P . Quand on examine la réaction qui se produit entre le nickel et le trichlorure de phosphore, on voit d'abord qu'il se produit une combinaison intermédiaire décrite par Pelletier Ni^5P^3 , puis la masse se recouvre de petits cristaux de Ni^3P .

Le phosphure de fer Fe^4P^3 est cristallisé en petits prismes, il est gris, à éclat métallique et difficilement soluble dans l'eau régale. Struve avait déjà obtenu ce composé en réduisant par l'hydrogène du phosphate de fer.

Le sous-phosphure de nickel est jaunâtre, pâle et formé de cristaux microscopiques très brillants. Struve, en réduisant par l'hydrogène le phosphate de nickel, a obtenu un corps de composition approchée.

Le sous-phosphure de cobalt est cristallisé en petites aiguilles grises, éclatantes.

Les sous-phosphures de nickel et de cobalt se dissolvent facilement dans l'acide azotique et l'eau régale.

Le phosphure de fer Fe^4P^3 et le sous-phosphure de nickel peuvent s'obtenir facilement en faisant agir sur ces métaux légèrement chauffés, le biiodure de phosphore. Avec le cobalt, je n'ai pu obtenir aucun composé défini dans ces conditions.

Le bromure phosphoreux attaque bien ces métaux, mais les bromures formés, par suite de leur altérabilité à la température où se font des réactions, ne permettent pas de préparer ces phosphures à l'état de pureté.

La méthode d'analyse indiquée pour le sesquiphosphure de fer, s'applique intégralement au phosphure Fe^4P^3 . Les sous-phosphures de nickel et de cobalt sont dissous dans l'eau régale, riche en acide azotique, puis on termine l'analyse comme je l'ai indiqué plus haut.

Fe^4P^3 .	Trouvé.	Calculé.
Fer.....	71.04	70.64
Phosphore.....	29.44	29.36
	100.48	100.00
Ni^3P .		
Nickel.....	79.09	79.20
Phosphore.....	30.98	20.80
	100.07	100.00
Co^3P .		
Cobalt.....	79.61	79.20
Phosphore.....	20.43	20.80
	100.04	100.00

N° 170. — Action du peroxyde d'azote sur quelques composés chlorés, bromés et iodés ; par M. V. THOMAS.

MM. Sabatier et Senderens ont montré, dans plusieurs notes parues aux *Comptes rendus de l'Académie*, que le peroxyde d'azote jouissait de propriétés oxydantes énergiques et était capable d'oxyder un grand nombre de métaux et de peroxyder un grand nombre de protoxydes. Cette note résume les résultats d'expériences faites dans le but de déterminer le pouvoir oxydant de AzO^2 sur quelques sels halogénés, ainsi que l'étude du chlorure ferrique nitré.

Iodure de phosphore PI^3 . — Tandis que les réducteurs réagissent très mal sur l'iodure de phosphore PI^3 (j'ai constaté, en particulier, que l'hydrogène était sans action), les oxydants agissent facilement grâce à la grande exothermicité des composés oxygénés du phosphore. C'est ainsi que l'air donne à une température convenable de l'iode et de l'anhydride phosphorique. La réaction est la même avec le peroxyde d'azote. L'iodure de phosphore, fortement chauffé dans ce gaz, y brûle avec un grand éclat ; l'iode se dégage et il reste de l'acide phosphorique anhydre, dont l'aspect est différent suivant la température à laquelle on a fait l'expérience.

Composés de zinc et de cadmium. — Les iodures de zinc et de cadmium sont décomposés dès la température ordinaire, l'iode est éliminé et on obtient de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cadmium.

Le bromure de zinc distille sans décomposition dans un courant de peroxyde d'azote. *A fortiori*, le chlorure ne doit pas être attaqué : c'est ce que vérifie l'expérience.

Avec le bromure de cadmium, les résultats sont tout à fait comparables. Celui-ci distille très bien dans un courant d' AzO^2 ; mais, à température élevée, il semble éprouver un commencement d'oxydation, car il se dégage des traces de brome.

Le chlorure n'est pas attaqué.

Composés d'antimoine SbI^3 . — Le chlorure et le bromure à température peu élevée perdent facilement du chlore et du brome pour donner naissance à des oxychlorure et oxybromure, poudres amorphes que le peroxyde d'azote même au rouge ne peut convertir en oxyde.

L'iodure est converti à température assez élevée (rouge naissant) en oxyde bien cristallisé, en aiguilles prismatiques (fleurs argentines d'antimoine).

Composés du fer Fe^3R^6 . — Le chlorure de fer absorbe à froid du peroxyde d'azote, comme le fait le chlorure de bismuth, pour donner naissance à un chlorure nitré. Il est nécessaire, pour obtenir ce composé, que le peroxyde d'azote soit parfaitement desséché ; sans cela le chlorure ferrique se liquéfie superficiellement pour donner naissance à une matière qui dissout de très grandes quantités de vapeurs nitreuses. Lorsque les conditions de l'expérience sont bonnes, on obtient une poudre jaune brun, très homogène, extrêmement déliquescente et complètement destructible par l'eau en chlorure ferrique et peroxyde d'azote. A l'air sec, même après un temps très long, il ne perd pas trace de vapeurs nitreuses. Dans le vide, il demeure inaltéré. Il est insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther, l'alcool, lorsqu'ils contiennent de l'eau, même en très petite quantité, le décomposent rapidement. Le benzène semble réagir sur lui : il se colore lentement en jaune en même temps que le composé se transforme en une masse noirâtre. Le chloroforme ne le dissout pas, au moins en quantité notable. La chaleur le décompose en donnant des produits d'oxydation.

La composition de ce composé a été déduite des nombres fournis à la synthèse et à l'analyse. Les analyses ont été faites de deux manières différentes : 1° par une combustion ordinaire, l'azote étant dosé en volume ; 2° par dosage de l'acide azoteux prenant naissance par l'action de l'eau sur ce composé.

Les nombres trouvés conduisent à la formule $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 \cdot 2\text{AzO}^3$.

Je ferai remarquer ici que la deuxième méthode est la seule qui puisse indiquer si le corps est en AzO ou en AzO^3 ; l'analyse est tout à fait incapable de décider entre les deux formules. J'ai pu ainsi vérifier que le chlorure ferrique donnait bien naissance à des composés nitrosés, comme je l'ai mentionné ; le gaz provenant de la décomposition par l'eau est, dans ce cas, de l'oxyde nitrique AzO , très peu soluble dans l'eau. Il n'en est plus de même avec le chlorure de bismuth. La combinaison BiCl^3AzO , que j'ai signalée, est identique à celle que j'ai obtenue depuis avec le peroxyde d'azote ; l'eau donne naissance à du peroxyde d'azote qui se dissout dans la liqueur et non à de l'oxyde nitrique.

Le chlorure ferrique, à haute température, est transformé complètement en oxyde.

Composés du plomb. — Le chlorure et le bromure, chauffés à température de fusion, sont très peu attaqués par le peroxyde d'azote ; toutefois, après un certain temps, on obtient un résidu insoluble dans une grande quantité d'eau bouillante et qui est constitué par des oxydes.

L'iodure, au contraire, est, dès la température ordinaire, attaqué très rapidement et transformé en oxyde.

Composés cuivriques. — Le chlorure et le bromure cuivriques, chauffés dans un courant de peroxyde d'azote, se transforment rapidement en chlorure et bromure cuivreux ; l'oxyde nitrique agit de même.

Quant aux composés des métaux, tels que le mercure, l'argent, etc., dont les composés oxygénés sont peu exothermiques, ils ne sont attaqués à aucune température.

N° 171. — Action de l'iode sur le chlorure stanneux ;
par **M. V. THOMAS.**

L'étain donne, comme on le sait, deux séries de composés avec les halogènes : l'une, la série stannique SnR^4 , dans laquelle les valences de l'étain sont saturées ; l'autre, la série stanneuse SnR^2 , dont les composés représentent des corps non saturés et tendant à se transformer en combinaisons du type SnR^4 .

Le chlorure SnCl^2 , par exemple, fixe très facilement du chlore pour donner naissance au tétrachlorure. Ladenburg a montré (1) qu'il pouvait également fixer du brome, sans doute pour donner le chlorobromure SnCl^2Br^2 . Il a, en effet, obtenu un liquide qui commençait à bouillir à 130° . Le produit distillé correspondait à la formule SnCl^2Br . La distillation s'achevait à 190° et ce qui passait alors correspondait à la formule SnClBr^2 .

J'ai pensé que le chlorure stanneux était susceptible de fixer de l'iode pour donner naissance au chloriodure d'addition SnCl^2I^2 . Je rapporterai mes expériences.

Le chlorure stanneux anhydre, finement pulvérisé, a été placé dans un flacon bien desséché. Sur ce chlorure stanneux, on faisait arriver du sulfure de carbone contenant de l'iode en dissolution. Celui-ci est d'abord décoloré rapidement, puis, peu à peu, la teinte rouge violacé de l'iode fait place à une teinte jaune pâle, qui va se fonçant de plus en plus et devient bientôt orange rouge. Le chlorure stanneux étant complètement insoluble dans le sulfure de carbone, il suffit de décantier dans un cristalliseur et de laisser évaporer la solution pour avoir les produits formés.

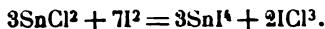
Pendant l'évaporation, on aperçoit à la surface de la solution des fumées blanches. Lorsque l'évaporation est achevée, le cristalliseur

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, suppl., t. 8, p. 60.

renferme une matière jaune rougeâtre cristallisée et qui, abandonnée longtemps au contact de l'air, en attire l'humidité. Elle est soluble dans l'eau avec une légère décomposition. La liqueur est jaune pâle et renferme quelques flocons d'oxyde d'étain. Elle est totalement soluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme, en communiquant au dissolvant une coloration variant du jaune au rouge ; mais les analyses de cette matière ne concordent pas. Le dosage de l'étain, en particulier, donne un nombre moyen de 15 0/0, nombre bien inférieur à celui qui correspond au calcul de la formule SnI^4 .

Si l'on soumet la substance à l'action des acides, on trouve que les acides chlorhydrique et iodhydrique la dissolvent aisément en se colorant en jaune ; l'acide azotique met de l'iode en liberté. Quant à l'acide sulfurique, son action semble différente. Le corps n'est pas soluble, totalement tout au moins, dans cet acide ; mais si l'on vient à ajouter à sa dissolution aqueuse de l'acide sulfurique, cette addition d'acide produit un précipité jaune insoluble dans l'acide concentré et se dissolvant aisément dans l'acide étendu. Ce précipité est constitué par du chlorure d'iode ICl^3 .

Du chlorure d'iode prenant naissance dans cette réaction, il devenait facile de déterminer quel était le mélange auquel on avait affaire. En effet, on peut aisément chasser le chlorure d'iode en chauffant la matière brute à une température convenable (150-200°). Dans ce cas, le résidu fixe est constitué par du tétraiodure d'étain bien cristallisé. La réaction peut se formuler très simplement



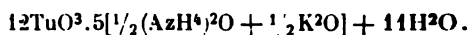
Il résulte de ces expériences qu'on ne peut obtenir, par cette méthode, le chloriodure d'étain.

N° 172. — Action de l'ammoniaque sur les paratungstates alcalins ; par M. L. A. HALLOPEAU.

Par l'action de l'ammoniaque sur les paratungstates alcalins, on obtient des combinaisons cristallisées. Ce sont des paratungstates doubles, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

Paratungstate ammoniaco-potassique. — L'addition d'un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution concentrée de paratungstate de potasse $12\text{TuO}^3.5\text{K}^2\text{O}.11\text{H}^2\text{O}$ détermine immédiatement la formation d'un précipité cristallisé. Ces cristaux, peu solubles à froid, se redissolvent facilement dans l'eau chaude, et la

solution laisse déposer par refroidissement et concentration un sel répondant à la formule

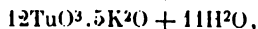


	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
12TuO^3	83.29	83.19	83.13	"	"	83.18
$\frac{5}{2}(\text{AzH}^4)^2\text{O}$	3.59	3.57	3.52	3.57	3.69	3.68
$\frac{5}{2}\text{K}^2\text{O}$	7.56	7.61	7.78	"	"	7.02
$11\text{H}^2\text{O}$	"	"	"	"	"	5.92
						100.00

Ce sel perd 7 molécules d'eau à 100°, soit, pour deux expériences identiques, 3,55 0/0 (théorie 3,76).

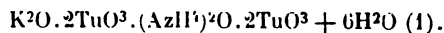
Il se présente au microscope sous forme de lamelles rhomboïdales très minces, portant des modifications sur les angles et rappelant l'aspect des cristaux de paratungstate de potasse et de paratungstate d'ammoniaque prismatique; ces lamelles rhomboïdales agissent fortement sur la lumière polarisée et présentent des extinctions à 27° de l'axe d'allongement.

Ce corps résulte de l'union molécule à molécule des paratungstates d'ammoniaque et de potasse

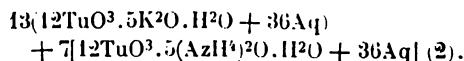


qui cristallisent en prismes tricliniques et sont isomorphes.

Les deux tungstates acides doubles de potasse et d'ammoniaque, signalés l'un par Margueritte et l'autre par Laurent, n'ont aucune analogie avec le précédent. Le composé que Margueritte désignait sous le nom de bitungstate double de potasse et d'ammoniaque avait pour formule



Celui de Laurent présentait une composition encore plus complexe :

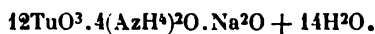


(1) MARGUERITTE, Sur de nouvelles séries de combinaisons des acides tungstiques avec les alcalis [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 17, p. 479, et *Journ. de Ph. et de Ch.* (3), t. 7, p. 222; 1846].

(2) LAURENT, Recherches sur les tungstates [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 21, p. 66; 1847].

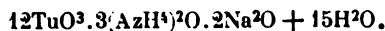
Du reste, Margueritte et Laurent n'ont indiqué ni le mode de préparation et les propriétés de ces tungstates acides, ni les résultats de leurs analyses.

Paratungstates ammoniaco-sodiques. — L'action de l'ammoniaque sur le paratungstate de soude $12\text{TuO}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ne conduit pas au même résultat. En versant un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution concentrée de paratungstate de soude, on obtient encore immédiatement un abondant précipité cristallisé, se redissolvant facilement dans l'eau chaude ; la solution donne par concentration un sel de formule



Ce sont des prismes rhomboïdaux, agissant faiblement sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 27° de l'axe d'allongement ; ils perdent 12 molécules d'eau à 100° . Je n'insisterai pas davantage sur ce corps, signalé déjà par Gibbs, qui l'avait préparé par l'action du phosphate d'ammoniaque sur le paratungstate de soude en présence d'alcool.

Lorsqu'on verse l'ammoniaque goutte à goutte dans le paratungstate de soude, on constate que chaque goutte d'ammoniaque détermine un précipité qui disparaît d'abord par l'agitation. Si l'on arrête l'action de l'ammoniaque au moment où ce précipité ne disparaît plus qu'avec difficulté et si l'on abandonne la liqueur à elle-même, il s'y forme une combinaison cristallisée qui se redissout dans l'eau chaude, comme la précédente. La concentration de la solution donne naissance à un nouveau sel de formule

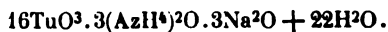


Ce sel, qui perd 12 molécules d'eau à 100° , a déjà été obtenu par Marignac dans la cristallisation d'un mélange des paratungstates de soude et d'ammoniaque (1). D'après Marignac, il cristallise en prismes orthorhombiques ; j'ai observé que ces cristaux agissent fortement sur la lumière polarisée et que les extinctions ont lieu à 36° de l'axe d'allongement.

En faisant cristalliser la combinaison résultant de l'action de

(1) DE MARIGNAC, Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates, les fluorotungstates et les silicotungstates [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 69 p. 54 ; 1863].

l'ammoniaque sur un excès de paratungstate de soude, j'ai constaté une fois la production du tungstate acide



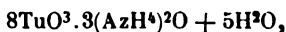
	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
16 TuO ³	83.26	83.44	83.42
3 (AzH ⁴) ² O.....	3.46	3.66	3.51
3 Na ² O.....	3.40	3.30	4.17
22 H ² O.....	"	"	8.90
			100.00

Ce sont des cristaux prismatiques agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 35° de l'axe d'allongement; ils perdent 15 molécules d'eau à 100°, soit 6,05 0/0 (théorie 6,06).

Par sa composition, ce sel se rapproche du tungstate acide d'ammoniaque



décrit par Marignac, et des tungstates



signalés par Laurent. Comme le tungstate acide observé par Marignac, le tungstate double que je viens de signaler n'a été obtenu que d'une façon accidentelle, et je n'ai pas pu le reproduire à volonté.

Il ne m'a pas été possible de préparer un sel double par l'action de l'ammoniaque en excès sur le paratungstate de lithine. Par redissolution dans l'eau du précipité produit dans cette réaction et par concentration de la solution, je n'ai obtenu qu'une abondante cristallisation de paratungstate d'ammoniaque.

Ces faits sont une nouvelle preuve de la dissemblance qui existe entre les propriétés chimiques des paratungstates de potasse et de soude; j'ai déjà montré que ces corps agissent d'une façon différente sur la zircone gélatineuse, qui se dissout à l'ébullition dans le paratungstate de potasse et est, au contraire, insoluble dans le paratungstate de soude.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 173. — Sur l'origine de la silice dans les incrustations et dépôts des sucreries de betteraves. La solubilité du silicate de chaux et de la silice dans les liquides sucrés ; par M. J. WEISBERG.

Bon nombre de chimistes qui se sont occupés de l'analyse des incrustations des appareils d'évaporation et des dépôts sur les toiles des filtres des fabriques de sucre de betteraves, ont eu l'occasion d'y constater la présence d'une plus ou moins grande quantité de silice. Dans l'analyse, la silice est obtenue et pesée à l'état non combiné comme SiO_2 et introduite comme telle dans le calcul de la composition centésimale du dépôt analysé. En réalité, si les dépôts contiennent à l'état libre une partie de la silice que l'on constate à l'analyse, une autre partie de cette silice s'y trouve à l'état combiné, sous forme de silicate de chaux.

D'où provient la silice des dépôts ? Les jus bruts de diffusion qui entrent dans le travail de la carbonatation ne contiennent que peu de cette matière. Nous avons trouvé dans un jus de diffusion d'une densité de 1,050 10 milligrammes de silice (en SiO_2) par litre de jus.

Evidemment, ce n'est pas là la seule et unique origine de la silice, dont la présence est constatée dans les dépôts. La silice et le silicate de chaux que l'on y trouve proviennent nécessairement en grande partie de la chaux qui sert à l'épuration des jus bruts. Le calcaire, le coke, et parfois aussi les parois maçonnées du four à chaux sont les principaux fournisseurs du silicate de chaux et de la silice que l'on introduit dans les jus avec le lait de chaux. D'où l'on doit tirer cette conclusion que le silicate de chaux et la silice sont sensiblement solubles dans les liquides sucrés.

Nous avons exécuté quelques essais pour étudier le degré de cette solubilité, et nous en rendons compte dans les lignes qui suivent :

Le silicate de chaux qui nous a servi pour nos essais a été obtenu en précipitant une solution de chlorure de calcium par une solution de silicate de soude et en lavant par décantation le précipité gélatineux jusqu'à ce que le silicate de calcium n'accusât plus la présence d'une matière étrangère.

La première série d'essais a été exécutée sur du silicate de chaux imparfaitement séché à l'air libre. Nous avons préparé à la température ordinaire du laboratoire (environ 17°) trois liquides : a) eau pure, b) solution sucrée à 10 0/0 et c) solution sucrée

à 30 0/0. Chaque liquide a été additionné d'une quantité quelconque de silicate de chaux en excès, mélangé et de temps en temps agité. Après quatre heures, les liquides ont été filtrés et les solutions analysées.

Nous avons trouvé :

a) 100 centimètres cubes de la solution aqueuse pure ont accusé 0^{rr},0016 CaO ou 0^{rr},0095 de silicate de chaux, en admettant la formule CaSiO_3 .

b) 100 centimètres cubes de la solution sucrée à 10 0/0 ont accusé 0^{rr},0065 CaO ou 0^{rr},0135 silicate de chaux CaSiO_3 .

c) 100 centimètres cubes de la solution sucrée à 30 0/0 ont accusé 0^{rr},0076 CaO ou 0^{rr},0157 silicate de chaux CaSiO_3 . Une solution sucrée dissout donc plus de silicate de chaux que l'eau pure.

Deuxième série d'essais : Les solutions sucrées (à 10 0/0 et à 30 0/0), additionnées comme plus haut de silicate de chaux, ont été réchauffées jusqu'à l'ébullition, filtrées chaudes et refroidies à la température ordinaire du laboratoire.

100 centimètres cubes de la solution sucrée à 10 0/0 ont accusé 0^{rr},0091 CaO ou 0^{rr},0195 CaSiO_3 .

100 centimètres cubes de la solution sucrée à 30 0/0 ont accusé 0^{rr},0120 CaO ou 0^{rr},0249 CaSiO_3 .

Il s'en suit donc que les liquides sucrés dissolvent à chaud plus de silicate de chaux qu'à froid. Le degré de solubilité du silicate de chaux dans un liquide sucré dépend de la concentration de ce liquide.

Comme dans le travail des usines, le jus brut additionné de chaux est soumis à l'action du gaz carbonique, nous avons voulu voir comment se comporterait un liquide sucré additionné de silicate de chaux en faisant agir sur ce liquide le gaz carbonique. Une solution sucrée à 10 0/0 a donc été additionnée de silicate de chaux séché (mais non calciné), mélangée, agitée, réchauffée jusqu'à l'ébullition et soumise pendant cinq minutes à l'action d'un courant de gaz carbonique. La solution a été filtrée, refroidie et analysée.

100 centimètres cubes de la solution ont accusé 0^{rr},0176 CaO ou 0^{rr},0365 CaSiO_3 .

Nous voyons que, sous l'influence du gaz carbonique, le liquide sucré dissout plus de chaux, respectivement de silicate de chaux, que sans l'action de ce gaz.

Dans un second essai du même genre, nous avons additionné de silicate de chaux calciné la solution sucrée à 10 0/0, nous l'avons réchauffée jusqu'à l'ébullition et, sur le liquide chaud, nous avons

fait agir pendant dix minutes un courant de gaz carbonique. La solution a été ensuite filtrée, refroidie et analysée.

100 centimètres cubes de la solution ont accusé 0^{gr},0186 CaO ou 0^{gr},0385 CaSiO₃.

Plus l'action du gaz carbonique se prolonge en présence d'un excès de silicate de chaux, plus de chaux il entre en solution. Mais, dans le cas de l'intervention de l'acide carbonique, toute la chaux qui entre en solution ne s'y trouve pas à l'état de silicate calcique. Le gaz carbonique, sous l'action de la chaleur, décompose une partie du silicate. La chaux, devenue libre, se combine avec l'acide carbonique pour former du carbonate ou bicarbonate, une autre partie de la chaux en solution s'y trouve sous forme de silicate; l'acide silicique, devenu libre, par suite de la décomposition partielle du silicate de chaux, entre également en solution.

La réaction que nous venons de noter présente un intérêt non seulement au point de vue de la sucrerie, mais aussi au point de vue chimique en général.

Pour conformer notre étude aux actions chimiques qui exercent leur influence à la carbonatation dans le travail des usines, nous avons exécuté l'essai suivant. Une solution sucrée à 10 0/0 a été additionnée de potasse caustique en quantité nécessaire pour former un liquide ayant une alcalinité se rapprochant de celle d'un jus de sucrerie de première carbonatation. Notre solution accusait une alcalinité de 0^{gr},95 par litre, exprimée en CaO. Cette solution sucrée alcaline a été additionnée de silicate de chaux calciné, réchauffée à l'ébullition et soumise à l'action du gaz carbonique pendant quelques minutes. La solution filtrée chaude et refroidie a été analysée. Ce liquide n'accusait que très peu de chaux en solution, si peu que nous n'avons pas jugé nécessaire d'en faire le dosage. C'est que la potasse transformée en carbonate avait précipité la chaux du silicate qui pouvait entrer en solution et, comme le carbonate de chaux est moins soluble (dans les conditions données) à chaud qu'à froid, le liquide résultant de cet essai ne pouvait en contenir que fort peu. D'un autre côté, comme l'essai qualificatif nous l'a démontré, l'acide silicique, provenant de la décomposition du silicate de chaux sous l'action du gaz carbonique et de la chaleur, reste en solution dans le liquide sucré.

Toutes ces réactions expliquent pourquoi l'on trouve de la silice et du silicate de chaux dans les dépôts et incrustations des fabriques de sucre de betteraves.

Dans l'essai qui précède, nous avons opéré sur une solution alcaline. Comme l'alcalinité potassique augmente la solubilité de la

silice, nous avons voulu voir le degré de solubilité de la silice dans un liquide sucré neutre.

Le premier essai a été exécuté sur une solution sucrée à 10 0/0 à laquelle on a ajouté un excès de silice pure, séchée seulement à l'air libre. Le liquide a été agité, réchauffé à l'ébullition, ensuite filtré, refroidi et analysé.

100 centimètres cubes de ce liquide contenaient 0^{gr},0268 de SiO².

Le second essai a été exécuté dans les mêmes conditions, mais en ajoutant un excès de silice pure *calcinée*. La solution mélangée a été réchauffée, filtrée, refroidie et analysée.

100 centimètres cubes du liquide contenaient 0^{gr},0188 de SiO².

La silice calcinée est donc moins soluble que la silice imparfaitement séchée, chose qu'il était facile de prévoir.

N° 174. — Action du chlorure de butyryle α -bromé sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium; par M. A. COLLET.

Un mélange de 50 grammes de chlorure d' α -bromobutyryle et de 200 grammes de benzène bien sec est additionné peu à peu de chlorure d'aluminium pulvérisé. La réaction commence à la température ordinaire, on l'achève au bain-marie. Elle exige l'emploi de 75 à 80 grammes de chlorure d'aluminium; il se dégage 10 grammes environ d'hydracide.

Après la décomposition par l'eau du produit de la réaction, la couche benzénique est décantée, séchée sur le chlorure de calcium fondu, distillée au bain-marie, puis dans le vide. On recueille à part la fraction passant entre 150-160°; après deux rectifications on obtient 40 à 45 grammes d'une huile jaunâtre distillant à 154-158° sous 20 millimètres.

Ce produit possède la composition d'un butyrylbenzène monobromé

Dosage du brome.

Matière.....	0,367 ^{gr}
Bromure d'argent.....	0,304

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CHBrCOC}^6\text{H}^5$.
Br.....	35.20	35.24

C'est un liquide huileux, légèrement jaunâtre; sa vapeur irrite vivement les yeux. Sa densité est 1,35 à 18°.

Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde en donnant des cristaux d'acide benzoïque fusibles à 121°.

Action de l'aniline. — On ajoute 16 grammes d'aniline pure (2 mol.) à une dissolution de 20 grammes de cétone bromée (1 mol.) dans 15 grammes environ d'alcool. Après douze heures il s'est séparé une masse cristalline jaunâtre imprégnée d'une huile brune. On essore les cristaux, on les purifie par des lavages à l'eau suivis de deux ou trois cristallisations dans l'alcool à 93° chaud.

L'anilide se présente en lamelles blanches fusibles à 85-86°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Combustion.

Matière.....	gr
CO ²	0,319
H ² O.....	0,939
	0,210

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière.....	0gr,429	0gr,594
Volume gazeux.....	22cc,5	30cc,4
Hauteur barométrique.....	741mm	750mm
Température.....	20°	17°

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théori pour C ⁶ H ⁵ .CO.CH(AzH.C ⁶ H ⁵ HCl)CH ² CH ³ .
	I.	II.	
C.....	80.27	"	80.33
H.....	7.31	"	7.11
Az.....	5.84	5.86	5.85

Si l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution étherée d'anilide, il se sépare une poudre blanche. Cette poudre, recueillie sur un filtre, lavée à l'éther et exposée pendant une journée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique, possède la composition d'un chlorhydrate d'anilide



Dosage du chlore.

Matière.....	gr
Chlorure d'argent.....	0,503
	0,257

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	12.62	12.88

Action de l'orthotoluidine. — On ajoute 9^{gr},5 d'orthotoluidine à une dissolution de 10 grammes de cétone bromée dans 30 centimètres cubes environ d'alcool. On rend homogène par agitation. Ce mélange abandonné à lui-même laisse déposer bientôt des lamelles jaunâtres, possédant un éclat nacré, fusibles à 91°.

Dosage de l'azote.

Substance.....	0 ^{gr} ,313
Volume gazeux.....	15 ^{cc} ,4
Hauteur barométrique.....	747 ^{mm}
Température.....	21°

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Az. $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
Az.....	5.50	5.53

Action de la paratoluidine. — Le paratoluide s'obtient de la même manière que son isomère, en laissant réagir peu à peu à la température ordinaire 15 grammes de cétone bromée et 14^{gr},2 de paratoluidine dissoute dans 50 centimètres cubes environ d'alcool.

Il se sépare des petits cristaux incolores, très brillants, fusibles à 96°.

Dosage de l'azote.

Substance.....	0 ^{gr} ,448
Volume gazeux.....	22 ^{cc} ,5
Hauteur barométrique.....	743 ^{mm}
Température.....	21°

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	5.58	5.53

Le chlorure d' α -bromobutyryle employé dans les expériences précédentes a été obtenu en faisant réagir au bain-marie le trichlorure de phosphore (2 mol.) sur l'acide butyrique α -bromé (3 mol.). C'est un liquide incolore bouillant à 150-152°; sa densité est 1,57 à +11°.

Le dosage du chlore et du brome dans ce produit a donné :

Matière.....	0 ^{gr} ,2185
Poids de AgCl et AgBr.....	0,3875
Perte par calcination dans un courant de chlore.....	0,052

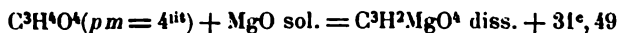
soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	42.8	43.1
Cl	19.0	19.1

Dans la préparation du butyrylbenzène monobromé, je n'ai pas observé la formation de dérivé phénylé dans la chaîne grasse; la substitution du groupe phényle à l'halogène ne se produit pas dans ces conditions.

N° 175. — Note sur le malonate de magnésie;
par **M. G. MASSOL.**

L'oxyde de magnésium, MgO , se dissout assez facilement à la température ordinaire dans les solutions d'acide malonique. Les quantités de chaleur dégagées varient légèrement avec la dilution, ce qui indique une faible dissociation :



En portant la dilution à 8 litres, le dégagement n'est que de $+ 30^{\circ},86$. Ces nombres se rapprochent beaucoup de celui qu'a obtenu M. Berthelot en dissolvant la magnésie dans l'acide sulfurique ($pm = 4 \text{ lit.}$) $+ 31^{\circ},20$.

Les dissolutions de malonate de magnésie concentrées et abandonnées à cristallisation, donnent de magnifiques cristaux transparents, appartenant au système clinorhombique et formés par le prisme primitif modifié par un biseau sur les arêtes h et un biseau sur l'angle trièdre aigu correspondant aux deux arêtes basales; ces cristaux offrent une composition chimique répondant à la formule $C^3H^2MgO^4 \cdot 4,5H^2O$, hydrate qui se dissout rapidement dans l'eau avec absorption de chaleur ($pm = 207 \text{ gr. dans } 8 \text{ lit.}$) $- 2^{\circ},97$. Séché à 100° , il perd une partie de son eau et donne $C^3H^2MgO^4 \cdot 2H^2O$, qui ne se dissout plus que difficilement dans l'eau en dégageant $+ 1^{\circ},75$; cet hydrate se dépose en croûtes cristallines pendant l'évaporation des dissolutions salines entre 90 et 100° .

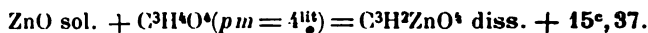
La déshydratation complète du malonate de magnésie ne se produit qu'à $200-210^{\circ}$; le sel anhydre se dissout dans l'eau en dégageant une quantité de chaleur considérable ($pm = 126 \text{ gr. dans } 8 \text{ lit.}$) $+ 12^{\circ},92$ vers 20° .

Les nombres qui précèdent permettent de calculer la chaleur de formation du malonate de magnésie anhydre *solide* à partir de l'acide et de la base *solides* :



**N° 176. — Note sur le malonate de zinc;
par M. G. MASSOL.**

L'oxyde de zinc anhydre se dissout facilement dans les solutions d'acide malonique avec dégagement de chaleur :



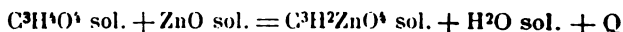
La dissolution, évaporée convenablement, donne de magnifiques cristaux, très brillants, appartenant au système clinorhombique et affectant la forme d'octaèdres basés, portant de petites facettes sur les arêtes obtuses.

Ces cristaux correspondent à la formule $\text{C}^3\text{H}^2\text{ZnO}^4 \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$; ils se dissolvent assez difficilement dans l'eau; leur chaleur de dissolution ($pm = 212$ gr. dans 1 lit.) est $-1^{\circ}, 48$.

Pulvérisés finement et chauffés à 100° , ils donnent le sel monohydraté $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^4\text{Zn} \cdot \text{H}^2\text{O}$ qui se dissout dans l'eau en dégageant $+4^{\circ}, 79$. Enfin, la déshydratation complète se fait à 150° ; la chaleur de dissolution du sel anhydre est $+5^{\circ}, 65$.

A 160° , le malonate de zinc se décompose et perd de l'acide acétique; à une température plus élevée, il s'enflamme, brûle comme de l'amadou et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

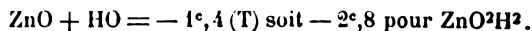
La chaleur de formation du malonate de zinc anhydre solide, calculée d'après l'équation



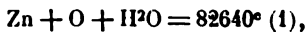
donne pour Q la valeur $+6^{\circ}, 66$, nombre bien inférieur à celui qui correspond à la chaleur de formation du malonate de magnésie ($+14^{\circ}, 88$).

**N° 177. — Chaleur de formation de l'hydrate d'oxyde de zinc;
par M. G. MASSOL.**

L'étude du malonate de zinc m'a amené à préparer l'hydrate ZnO^2H^2 et à le déshydrater à la plus basse température possible pour lui conserver une plus grande solubilité dans les acides dilués. J'ai constaté que cette déshydratation ne se produit qu'à 250° . Ce fait a d'autant plus attiré mon attention qu'en consultant la *Mécanique chimique* de M. Berthelot (t. 1, p. 360, tableau IX), j'avais constaté que la chaleur d'hydratation de ZnO est négative et correspond à une absorption de chaleur :

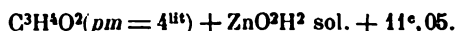
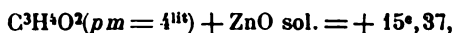


Remontant à l'origine, j'ai trouvé dans la *Thermochemische Untersuchungen* de J. Thomsen (1883, t. 3, p. 294) les nombres suivants :

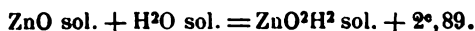


Le passage de l'hydrate à l'anhydride de l'oxyde de zinc est, par conséquent, accompagné d'un développement de chaleur de $2750^\circ,77$, soit $2^\circ,750$.

Ce résultat est d'autant plus surprenant que les oxydes métalliques dégagent de la chaleur en fixant H^2O ; aussi ai-je été amené à déterminer les chaleurs de dissolution de ZnO et ZnO^2H^2 dans l'acide malonique ; j'ai obtenu :



En tenant compte de la chaleur de fusion de H^2O qui est $-1^\circ,43$, la différence entre les deux réactions fournies par l'anhydride et l'hydrate est de $+ 2^\circ,89$, nombre qui représente la chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc :



Il résulte de ces expériences que la chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc n'est pas endothermique ; elle est, au contraire, exothermique comme celle de tous les oxydes métalliques voisins :

$\text{BaO} + \text{HO} = + 8,1$ (B) soit.....	$+ 16,2$ (not. atom.)	
$\text{Sr}^2\text{O} + \text{HO} = + 7,9$ (B) soit.....	$+ 15,8$	—
$\text{CaO} + \text{HO} = + 6,85$ (B) soit.....	$+ 13,7$	—
$\text{PbO} + \text{HO} = + 0,50$ (T) soit.....	$+ 1,0$	—
$\text{ZnO} + \text{HO} = + 1,445$ soit.....	$+ 2,89$	—

(1) Petites calories.

N° 178. — Phénomènes d'entraînement par les bases ; par M. M. LACHAUD.

Les phénomènes décrits précédemment pour le noir animal et la terre végétale et décrits déjà pour quelques corps, comme dans les expériences de M. Chevreul, sur l'action de l'eau de baryte sur la litharge, peuvent se retrouver sur des corps bien définis et sont des propriétés très fréquentes.

Nous avons essayé de constater tout d'abord cette propriété sur

les carbonates alcalino-terreux et une solution de dextrine. On met en contact une solution d'un pouvoir rotatoire donné et une certaine proportion du corps entraînant donné, on filtre et on constate si la quantité de dextrine a diminué ou non. On a obtenu

Corps.	Poids du corps.	Pouvoir rotatoire primitif (10 ^{me} liq.)	Pouvoir rotatoire fin.	Absorbé.	EXTRAÏÉ	
					par grammes.	
CO ² Mg.....	5 ^{me}	3,46	3,41	22	?	?
MgO.....	5	3,46	3,18	26	5307	2.86
CO ² Ba.....	10	3,46	3,36	10	100	0.35
CO ² Ca.....	10	3,46	1,13	2-23	1520	9.1

Mais, en même temps que la dextrine est précipitée, une partie des corps précipitants est dissoute ; on retrouve ainsi un très fort pouvoir rotatoire à la solution du précipité lavé à fond, et la solution filtrée précipite par les réactifs de la chaux.

Le phénomène est le même pour les bases. Pour le constater, on fait une solution de certains sels commerciaux dits purs, à 5 0/0 ; on en traite 20 centimètres cubes, soit 1 gramme du sel par 20 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 0'0, 10 centimètres cubes d'eau, puis 50 centimètres cubes de solution de dextrine, ou bien, on n'ajoute l'ammoniaque qu'en dernier lieu ; on a ainsi deux séries d'expériences. Il convient seulement de remarquer que, dans certains cas, la quantité d'oxyde est extrêmement faible.

La solution de dextrine diluée de moitié, déviait de 48'. On a eu

	Corps donnant l'oxyde.	Pouvoir rotatoire primitif.	Pouvoir rotatoire final.	EXTRAÏÉ.
1 ^{re} série. Ammoniaque en dernier.	Sulfate d'alumine.....	15'	40'	8'
	Alun de chrome.....	"	sol. colorée violette	illisible
	Sulfate ferrique.....	"	25	33
	Nitrate de plomb.....	"	0	48
2 ^e série. Précipité fait en premier lieu.	Sulfate d'alumine.....	48	32	16,
	Alun de chrome.....	"	sol. colorée violette	illisible
	Sulfate ferrique.....	"	16	33
	Nitrate de plomb.....	"	0	48

Les résultats positifs dans les deux cas sont un peu plus forts quand le précipité se forme au sein de la solution, à moins que

l'équilibre n'ait pu se faire parfaitement dans ces précipités épais.

On voit que dans le cas du chrome, comme précédemment, une partie du chrome reste en solution.

Action de la dextrine sur l'oxyde de fer.

J'ai fait les mêmes expériences en plusieurs proportions sur le fer et la dextrine en faisant augmenter la quantité de dextrine, laissant une quantité fixe de sulfate ferrique.

On obtient alors le tableau suivant :

Pour 20 centimètres cubes de solution de fer (10 AmOH). Quantités croissantes de solution de dextrine, le tout formant 100 centimètres cubes.

Centimètres cubes de dextrine.	Pouvoir rotatoire calculé.	Pouvoir rotatoire après précipitation.	Précipité sec à 180° (Fe ² O ₃ +H ² O+dextrine).	Oxyde de fer.	Pouvoir rotatoire disparu.
1.	1' 1/2	0	139	118 à 120 milligrammes.	1' 1/2
2.	2 1/2	0	154		2 1/2
3.	4	0	163		4
4.	5 1/2	0	164		5 1/2
5.	6 1/2	0	171		6 1/2
10.	14	4'	190	»	10
15.	21	5	210		16
20.	27 1/2	6	filtration difficile.		20
25.	34 1/2	7	»		27
30.	40 1/2	18	lavage impossible.		25 1/2
35.	48	23	léger dépôt.	»	25
40.	55	30	solution jaune.		25

Le précipité, d'abord nettement formé, se déposant facilement, devient plus volumineux, puis la solution devient jaunâtre, et le précipité, de plus en plus visqueux, tend à diminuer; enfin, rien ne se précipite plus, cependant la dextrine a toujours une forte déperdition de pouvoir rotatoire.

Les chiffres montrent bien la continuité du phénomène; il en résulte que l'on doit considérer trois cas :

1° *L'oxyde de fer domine.* — La dextrine est entièrement précipitée de la solution, et le précipité où l'oxyde domine est facile à laver;

2° *La dextrine augmente.* — Il y a dans ce cas, d'un côté, un précipité que la proportion déjà forte de dextrine rend plus visqueux, et une partie du fer reste en solution;

3° *La dextrine domine* et finalement le précipité ne se produit

plus, tout le fer étant dissous, mais la dextrine a formé un liquide plus épais par sa combinaison avec le fer et a donné une diminution de pouvoir rotatoire.

On a obtenu exactement les mêmes phases et les mêmes nombres se suivant avec la gélatine, l'albumine, le sucre, sur le fer.

Je rapproche ceci de tous les faits connus sur le cuivre et l'acide tartrique, etc. Je crois que l'on ne doit pas donner aux prétendus saccharates des proportions définies, d'autant plus que ces corps ne peuvent pas être purifiés convenablement. On est plutôt en présence de corps qui se comportent comme les laques en teinture, comparables, par exemple, à la fixation par la chaux de l'alizarine, etc.

Pour moi, les albuminate, dextrinate de fer, etc., ne sont pas autre chose que des laques de sucre, d'albumine, de dextrine, etc., et ce que les oxydes métalliques donnent avec beaucoup de corps organiques ou de noirs, et les entraînements constatés par le carbonate, au commencement de ce travail, par la terre et le noir animal, seraient des phénomènes de même ordre.

**N° 179. — Propriétés d'entraînement de la terre végétale;
par M. M. LACHAUD.**

Les propriétés du noir animal de fixer certains corps peuvent se retrouver dans d'autres corps, dans la terre végétale, par exemple.

J'ai essayé d'abord l'action de deux échantillons de terre sur la dextrine. L'une, rouge, prise sur le bord d'un talus, considérée comme infertile et sans calcaire; l'autre terre noire, prise dans un terrain en culture. Les diminutions de pouvoir rotatoire constatées ont été pour 100° solution, et 259°, terre séchée et tamisée :

NATURE DE LA TERRE.	Pouvoir rotatoire avant.	Pouvoir rotatoire après.	
Terre rouge.....	4,50	4,16	34'
Terre noire.....	4,50	4,50	0
Terre rouge lavée HCl.....	4,20	3,50	30
Terre noire lavée HCl.....	4,20	4,0	20

auxquels on doit ajouter certainement quelques minutes.

On remarque que l'action de HCl a laissé le pouvoir absorbant

de la terre stationnaire et qu'il a fait naître avec constance ou a augmenté fortement cette propriété pour la terre noire, fertile.

Pour la gélatine. — Cette propriété, déjà sensible pour la dextrine, est très énergique pour la gélatine.

En opérant en outre sur la terre calcinée et dans les mêmes proportions, nous avons obtenu :

NATURE DE LA TERRE.	Absorbé 0/0.	AVANT.		APRÈS.		ABSORPTION.	
		Pouvoir ro- tatoire.	Extrait sec 0/0.	Pouvoir ro- tatoire.	Extrait sec 0/0.	Pouvoir ro- tatoire.	Extrait sec 0/0.
Terre rouge.....	mat. diss.	»	»	lect. imp.	0.585	?	0.465
Terre rouge lavée HCl, séchée.....	1.80	»	»	1° 40	0.600	1° 6	0.450
Terre rouge lavée HCl, calcinée.....	1.84	»	»	1,36	0.590	1,10	0.460
		2° 46	1.050				
Terre noire.....	mat. diss.	»	»	lect. imp.	0.610	?	0.440
Terre noire lavée HCl, eau sèche.....	1.76	»	»	1,36	0.610	1,10	0.440
Terre noire lavée HCl, eau calcinée.....	2.48	»	»	1,71	0,430	1,30	0.620

On voit donc que, comme pour la dextrine, la terre a un pouvoir absorbant très net pour la gélatine. Les détails du phénomène sont faciles à expliquer : dans les terres en culture, il y a toujours des produits organiques en décomposition qui saturent la terre et qui empêchent de constater son pouvoir absorbant ou peuvent le modifier; au contraire, la calcination, détruisant ces matières, laisse se manifester ces propriétés.

Il pourrait donc se faire que la fertilité de la terre vienne surtout de ce phénomène qui lui permet d'emmagasinier ces matières avec d'autant plus de facilité, que leur pouvoir moléculaire est plus élevé, comme dans le cas du noir animal; mais ces produits, en général fermentescibles, facilement ou par oxydation, donnent des produits plus simples qui sont alors facilement absorbables par les plantes. Le degré de fertilité de la terre viendrait ainsi surtout de ce pouvoir de support. On sait, du reste, déjà par des expériences anciennes, que le terreau est susceptible de fermenter et donne ensuite des produits faciles à extraire par l'eau.

Une terre placée dans de mauvaises conditions, comme l'absence d'humidité, peut paraître absolument aride, et pourtant, ayant, au

contraire, toutes les propriétés d'une bonne terre végétale, il suffira de lui donner de l'eau qui lui permettra la croissance des premiers végétaux et la fermentation de la terre pour en faire une terre très fertile.

**N° 180. — Contribution à l'étude des entraînements ;
par M. M. LACHAUD.**

On a souvent constaté les propriétés d'entraînement de certains corps en leur donnant le plus généralement le nom d'affinités capillaires (Chevreul, Duclaux, etc.), mais sans les étudier systématiquement. J'ai alors cherché à préciser quelques-unes de ces propriétés sur le noir animal, très employé à cause de ces propriétés.

Hygrométrie. — Le noir absorbe l'humidité de l'air, en quantité fixe pour chaque échantillon et chaque température, décroissant rapidement avec le degré (exemple : 3,5 0/0 à 45° et 18 0/0 à 12°).

Action sur les solutions, équilibre. — Pour les noirs en grain et à texture compacte, l'équilibre peut être très lent et même impossible à obtenir. Pour des produits très fins et légers, l'équilibre est complet entre 30 et 40'. Nous avons opéré sur ces noirs débarrassés, en outre, de tout produit pouvant agir chimiquement : lavages à l'acide et calcination.

Les expériences ont été faites en faisant agir 5 grammes de noir sur 100 centimètres cubes de solution et dosant la richesse de la solution avant et après une action du noir de une heure et demie à deux heures. Cette méthode et la nature des produits employés ne permettant pas d'offrir des chiffres rigoureusement exacts, on évite les erreurs en opérant les dosages par les mêmes méthodes et au même moment.

On a remarqué que la réaction acide ou alcaline étant sans action sur l'absorption, le dissolvant parfois indifférent (alcool pour la dextrine) pourrait influencer le résultat en le diminuant des deux tiers, comme c'est le cas lorsqu'on remplace la solution aqueuse de tannin par une solution alcoolique ou éthérée.

On constate que ce qui règle l'importance de la réaction variable avec la concentration (et pour une même température) est seulement la quantité restant en solution. On peut étudier le phénomène par courbes qui, une fois construites, permettent de calculer des

résultats que l'on peut obtenir dans les mêmes conditions et de prévoir le moment où l'absorption est complète.

Voici un tableau donnant quelques résultats quantitatifs obtenus; on note la quantité en poids 0/0 de noir précipité de la solution pour une richesse finale déterminée (0/0 de liquide) et le moment où l'absorption est complète, le tout pour un noir donné, naturellement.

QUININE (en alcool).		VIOLET MÉTHYLE.		ACIDE SALICYLIQUE.		CARMIN.		GÉLATINE.		DEXTRINE.	
Quantité restante 0/0.	Quantité absorbée 0/0.	Quantité restante 0/0.	Quantité absorbée 0/0.	Quantité restante 0/0.	Quantité absorbée 0/0.	Quantité restante 0/0.	Quantité absorbée 0/0.	Quantité restante 0/0.	Quantité absorbée 0/0.	Quantité restante 0/0.	Quantité absorbée 0/0.
complète	»	»	»	»	»	complète	»	»	»	»	15.8
0.035	5.5	0.032	6.62	0.103	3.45	0.30	36	0.085	7.0	0.187	29.2
0.095	10.5	0.062	13.3	0.200	5.52	0.215	45.7	0.342	9.9	0.810	33.1
0.180	15.0	0.105	19.68	0.500	8.66	0.375	47.5	0.910	15.55	1.438	34.2
0.262	19.2	0.227	24.0	1.36	10.48	1.060	51.0	2.065	21	2.255	36.5
0.602	25.3	0.410	26.9	2.656	13.38	1.895	53.2	»	»	»	»
1.145	33.1	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

C'est-à-dire, par exemple, que, pour le tannin, chiffre le plus fort observé, une solution de tannin put être complètement épuisée, le noir s'étant chargé jusqu'à 20 0/0 de tannin, et lorsque la solution finale contient encore 1^{re},895 0/0 seulement de tannin, le noir au contact de cette solution en avait pris 53,2 0/0 en poids, soit 532 milligrammes pour 1 gramme de noir.

L'absorption est si complète un moment que les sels de fer ne donnent plus de réaction.

Action sur un mélange. — Cette action varie suivant les corps étudiés : en faisant agir sur un mélange d'acide salicylique et dextrine, on voit que l'absorption est presque entravée par de faibles quantités d'acide salicylique qui, lui, est absorbé comme s'il était seul, et qu'au contraire, lorsqu'on fait agir sur un mélange de dextrine et de salicylate de baryte, les deux corps sont absorbés : la dextrine comme si elle était seule et le salicylate beaucoup moins que seul.

Le noir choisit donc dans un mélange les corps qu'il préfère entraîner.

Dissociation. — Elle est variable naturellement suivant la courbe et est impossible ou à peu près pour les corps fixés énergique-

ment : dextrine, tannin. Elle se fait dans une certaine mesure pour la peptone. Pour la dextrine fixée sur le charbon, sa transformation par les acides devient fort difficile. Les cendres des noirs paraissent sans influence, et à moins qu'ils ne réagissent par eux-mêmes, l'énergie d'un noir lavé ou non à l'acide étant sensiblement proportionnel au carbone contenu.

La porosité paraît aussi n'être pas la cause du phénomène, car, en remplissant ces pores par du tannin, calcinant, etc., on augmente le poids du charbon dans une forte proportion, qui est à peu près la même que la diminution d'énergie ; le carbone déposé agirait plutôt comme corps inerte.

Influence du poids moléculaire dans une série. — Les expériences faites sur la série des salicylates montrent qu'ils se classent dans l'ordre suivant : salicylate de sodium, de lithium, de potassium, magnésium et baryum, c'est-à-dire, à peu de chose près, dans l'ordre de leur poids moléculaire. Mais, en tout cas, la quantité d'acide contenu dans le sel absorbé a toujours été inférieure à la proportion d'acide libre absorbé dans les mêmes conditions.

Si on cherche à comparer les courbes de quelques noirs vis-à-vis de plusieurs corps, pour assigner à chacun une certaine valeur absorbante, par exemple, on s'aperçoit que ces courbes ne sont pas parallèles, peuvent se croiser, et qu'un noir, excellent absorbant pour un produit, peut être médiocre pour un autre. Voici quelques chiffres pour une richesse finale de 0,5 0/0, l'un étant pris comme unité 100 :

	Par dextrine.	Par gélatine.	Par acide salicylique.
Noir lavé.....	100	100	100
Noir Girard.....	37	133	25
Noir non lavé.....	20	25	36 ?

On ne peut donc espérer donner une méthode exacte pour évaluer la valeur d'un noir.

N° 181. — Sur le calcul du pouvoir calorifique des houilles d'après la règle de Dulong; par M. G. ARTH.

Dans une communication insérée l'an dernier au *Bulletin de la Société chimique* (1895, t. 13, p. 820), j'ai indiqué les résultats comparatifs que j'ai obtenus, pour le pouvoir calorifique d'un cer-

tain nombre de houilles, par la détermination directe au moyen de l'obus de M. Mahler et par le calcul à l'aide de la formule de Dulong. Les différences entre ces deux modes d'évaluation ayant été trouvées toutes assez faibles, j'étais désireux d'étudier au même point de vue et en employant rigoureusement les mêmes procédés, un des combustibles qui avaient fourni à d'autres chercheurs les résultats les plus discordants.

M. Scheurer-Kestner signale une houille maigre de Bascoup (1) (*Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. 7, p. 478), pour laquelle l'écart entre l'expérience et le calcul est, d'après ses déterminations, de 6 0/0 de la valeur totale du pouvoir calorifique. Le combustible étudié n'est d'ailleurs pas désigné d'une manière plus spéciale, mais doit nécessairement tirer son origine de l'une des couches situées dans la localité indiquée. Grâce à l'obligeance de l'administration de ces mines, nous avons reçu directement des échantillons en morceaux récemment extraits des treize couches du gisement. Toutes ces houilles, dont la qualité est fort belle, ont été mises en expérience et analysées par les méthodes que j'indiquerai plus loin, dans le but d'y retrouver celle dont M. Scheurer Kestner avait eu des échantillons entre les mains et de comparer les valeurs fournies, pour le pouvoir calorifique, par le calcul et l'expérience. Il est probable que mes échantillons n'ont pas été pris aux mêmes niveaux que les siens, mais il était cependant permis d'espérer que l'on retrouverait les caractères essentiels de la houille qui avait présenté des propriétés si particulières, fût-ce avec quelques variations. — Les deux tableaux qui suivent donnent les résultats de toutes ces opérations.

TABLEAU

(1) M. Scheurer-Kestner écrit *Bascoup* (*Pas-de-Calais*); c'est évidemment un lapsus, car il n'existe aucune localité de ce nom en France; les mines de Bascoup se trouvent en Belgique, dans le bassin de Charleroi.

Composition élémentaire.

	Carbone.	Hydrogène.	Soufre.	Azote.	Oxygène.	Cendres.	RAPPORT $\frac{C}{H}$
Bonne veine (1).....	90,014	4,084	1,017	1,162	2,459	1,264	23,04
Richesse (2).....	86,015	4,253	1,119	1,231	2,714	4,668	20,32
Veine argent (3).....	87,496	4,205	1,055	1,511	2,668	2,975	20,37
Veine à laies (4).....	88,586	4,069	1,014	1,430	2,136	2,745	21,66
Veine d'or (5).....	88,371	4,212	0,901	1,339	2,354	2,760	20,98
Grande veine (5).....	89,408	4,211	1,043	1,503	1,940	1,895	21,23
Veine exhaure (6).....	87,051	4,128	1,363	1,405	2,128	3,025	21,08
Veine olive (8).....	89,945	4,135	0,684	1,578	2,011	1,617	21,75
Limet de l'écurie (9)...	88,552	3,931	0,914	1,350	2,367	2,666	22,41
Veine de derrière (10)..	87,350	4,160	0,950	1,249	2,668	2,622	20,99
Veine de lahestre (11)...	84,386	3,756	0,630	1,471	2,348	7,200	22,46
Veine à cloyats (12)....	89,281	4,279	0,931	1,630	1,974	1,885	20,88
Veine nickel (13).....	88,216	4,016	0,929	1,479	2,255	3,075	21,80

Pouvoirs calorifiques.

	Mesurés.	Calculés.	DIFFÉRENCE du calcul avec l'expérience.	DIFFÉRENCE 0/0 de la valeur mesurée.
	cal	cal	cal	
Bonne veine (1)....	8,592	8,598	+0,006	+0,069
Richesse (2).....	8,289	8,324	+0,035	+0,422
Veine argent (3).....	8,473	8,459	-0,014	-0,165
Veine à laies (4).....	8,488	8,498	+0,010	+0,119
Veine d'or (5).....	8,480	8,513	+0,033	+0,389
Grande veine (5)....	8,584	8,616	+0,032	+0,372
Veine exhaure (6).....	8,388	8,393	+0,007	+0,063
Veine olive (8).....	8,588	8,622	+0,034	+0,395
Limet de l'écurie (9)...	8,450	8,427	-0,023	-0,272
Veine de derrière (10)..	8,380	8,398	+0,018	+0,214
Veine de lahestre (11)...	8,021	8,031	+0,010	+0,124
Veine à cloyats (12)....	8,606	8,625	+0,019	+0,220
Veine nickel (13).....	8,447	8,446	-0,001	-0,011

A ces tableaux je joindrai les résultats fournis par l'examen de deux houilles que M. Scheurer-Kestner a eu l'extrême obligeance de me faire parvenir; elles proviennent de celles qu'il a lui-même essayées autrefois, mais malheureusement il n'est plus en mesure d'en certifier l'origine. Il est cependant facile de se rendre compte, par l'examen du rapport $\frac{C}{H}$ et du taux d'oxygène, que ces combus-

tibles se rapprochent beaucoup de ceux de Bascoup, s'ils n'en viennent pas.

Composition centésimale.

	Carbone.	Hydrogène.	Soufre.	Azote.	Oxygène.	Cendres.	RAPPORT $\frac{C}{H}$.
Houille n° 1.....	84,376	4,031	0,942	1,148	3,171	6,332	20,93
Houille n° 5.....	79,712	3,699	0,812	1,057	3,587	11,103	21,54

Pouvoirs calorifiques.

	Mesurés.	Calculés.	DIFFÉRENCE du calcul avec l'expérience.	DIFFÉRENCE 0/0 de la valeur mesurée.
	cal	cal	cal	
Houille n° 1.....	8,096	8,092	-0,004	-0,06
Houille n° 5.....	7,661	7,590	-0,081	-1,05

Comme on peut le voir, la concordance des résultats du calcul avec ceux de l'expérience directe est remarquable pour toutes les treize houilles de Bascoup, puisque les différences n'atteignent dans aucun cas 0,5 0/0 de la valeur réelle fournie par l'obus, et sont comprises dans la limite des erreurs d'expérience. Les deux houilles de M. Scheurer-Kestner présentent de même un accord très suffisant. Rien n'empêche donc d'ajouter ces houilles à la liste de celles que j'ai essayées l'an dernier, puisqu'il a été impossible, avec ces 15 échantillons, de retrouver les écarts dont l'importance a motivé ces recherches.

Voici maintenant l'indication des méthodes de travail que j'ai toujours employées. Chaque échantillon est d'abord concassé, puis passé au moulin, ou broyé au mortier d'agate lorsque la quantité dont on dispose est trop faible. Il est absolument essentiel d'obtenir, avant tout, une poudre fine et parfaitement mélangée, dont on prélève des fractions pour toutes les expériences. En opérant sur des poudres grossières, on s'expose aux plus graves mécomptes, car les houilles, même celles qui paraissent les plus homogènes, ne le sont pas en réalité, surtout lorsqu'elles renferment beaucoup d'éléments minéraux.

Tous les dosages sont exécutés sur la matière séchée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, à la température ordinaire,

et pendant quarante-huit heures au moins; les pastilles destinées à être brûlées dans l'obus sont traitées de la même manière.

Le soufre est dosé par la méthode d'Eschka;

L'azote, par le procédé de Kjeldahl;

Le carbone et l'hydrogène sont déterminés par la méthode de l'analyse élémentaire sur la substance séchée, comme il est dit plus haut, et placée dans une nacelle en porcelaine. Celle-ci est introduite dans un tube à combustion de 1 mètre de longueur, contenant en avant de la nacelle, d'abord 32 à 35 centimètres d'oxyde de cuivre, puis 15 centimètres de chromate de plomb préalablement fondu et concassé, enfin 15 centimètres de ponce argentine. En arrière de la nacelle se trouve une toile de cuivre rouge oxydée, longue de 15 centimètres environ. La combustion se fait en outre dans un courant d'oxygène.

Tous les nombres figurant dans les tableaux, sont toujours la moyenne de plusieurs expériences.

Si j'expose avec quelques détails ces procédés qui sont absolument classiques, c'est uniquement au point de vue de la comparaison des travaux exécutés par des personnes différentes et pour éviter tout malentendu; car l'emploi des méthodes différentes peut quelquefois conduire à des résultats assez dissemblables pour une même substance.

Je ne veux pas terminer cette note, sans remercier ici mon préparateur M. Richard, de l'habileté et des soins qu'il a mis à m'aider dans l'exécution de ces recherches.

(Université de Nancy, Institut chimique de la Faculté des sciences.)

N° 182. — Nouveau mode de dosage rapide et rigoureux de la caséine des laits; par M. G. DENIGÈS.

Tandis que les dosages du beurre et du lactose dans les laits sont des opérations courantes qu'on peut effectuer en un temps assez court, la détermination de la *caséine* (1) de ces liquides physiologiques est fort longue et relativement délicate.

Le besoin d'un mode opératoire à la fois exact et rapide, pour doser cette substance, se fait suffisamment sentir pour que le *deuxième Congrès international de chimie appliquée* ait cru devoir mettre cette question à l'étude de la 3^e section.

Le procédé que je vais faire connaître me paraît apporter la solution cherchée.

(1) Nous entendons sous ce terme les matières protéiques totales du lait.

On peut le considérer comme une des applications de la méthode cyanométrique pour le dosage du mercure que j'ai récemment publiée (1); il repose sur les principes suivants :

Si, à 10 centimètres cubes d'une solution de cyanure de potassium équivalente (en milieu ammoniacal et prenant IK pour indicateur) (2), à une liqueur argentique déci-normale, on ajoute 10 centimètres cubes d'iodure mercurico-potassique N/10 (solution renfermant 10 gr. de mercure salifié par litre), 10 centimètres cubes d'ammoniaque et 100 centimètres cubes d'eau, puis, goutte à goutte, de l'azotate d'argent N/10, le mercure se combinant avec une partie du cyanure de potassium qu'il soustraira à l'action du sel d'argent, un trouble persistant d'iodure argentique apparaîtra dans le liquide, lorsqu'on aura employé non pas 10 centimètres cubes d'azotate d'argent, mais seulement 4^{cc},8 de ce réactif.

Si à n centimètres cubes de lait, on ajoute 20 centimètres cubes d'iodure mercurico-potassique N/10 et 2 centimètres cubes d'acide acétique, toute la caséine du lait sera précipitée, en insolubilisant une partie du mercure, de telle sorte que si l'on complète le volume à 200 centimètres cubes et si, après avoir filtré, on recueille 100 centimètres cubes de filtratum, la proportion de sel mercurique qui se trouvera dans ce liquide sera inférieure à $\frac{20}{2} = 10^{\text{cc}}$ de solu-

tion mercurielle N/10. Par conséquent, en ajoutant aux 100 centimètres cubes recueillis 12 à 15 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres de CyKN/10 et de l'azotate d'argent jusqu'à louche permanent, comme par le fait de son insolubilisation partielle, le mercure dissimulera moins de CyK au réactif argentique que dans le cas précédent, ce dernier sera employé à dose q , plus forte que 4^{cc},8, et on pourra dire que la proportion de mercure fixée par la caséine du lait équivaut à $(q-4,8)^{\text{cc}}$ d'azotate d'argent N/10.

Le chiffre q sera évidemment d'autant plus grand que la quantité de caséine x , renfermée dans un litre du lait essayé, sera plus considérable, de telle sorte qu'on peut dire empiriquement que dans les conditions indiquées plus haut et en faisant n constant, $(q-4,8)^{\text{cc}}$ d'azotate d'argent déci-normal correspondent à x grammes de caséine par litre de lait.

Si cette quantité x est déterminée par un procédé de précision, on pourra, en analysant une série de laits renfermant des propor-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 862.

(2) Voir pour le titrage de cette solution : Sur une nouvelle méthode cyanométrique, etc. (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 6).

tions diverses de caséine et en opérant toujours sur la même dose n de lait, voir si les quantités obtenues x_1, x_2, x_3 , etc., sont proportionnelles aux valeurs $(q_1-4,8), (q_2-4,8), (q_3-4,8)$, etc., ou tout au moins établir un tableau de correspondance.

C'est ce qui a été fait ici, en se servant du manuel opératoire suivant : On a fait n égal à 25 centimètres cubes, c'est-à-dire qu'on a mis dans un matras de 200 centimètres cubes, 25 centimètres cubes de lait, 20 centimètres cubes d'une solution d'iodure mercurico-potassique (1) déci-normale et 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On a complété le volume à 200 centimètres cubes, puis filtré sur un filtre à plis, contenant 250 à 300 grammes de liquide, en rejetant sur le filtre les premières portions écoulées. La filtration dure à peine une à deux minutes. On a mesuré ensuite 100 centimètres cubes du filtratum qu'on a placés dans un vase de Bohême cylindro-conique avec 12 à 15 centimètres cubes d'ammoniaque.

(L'addition de ce réactif fait apparaître un précipité floconneux de phosphate de chaux. Ce précipité, presque nul pour les laits pauvres en sels (laits d'ânesse, de jument et surtout de femme), est assez marqué avec les laits de vache, de chèvre et particulièrement de brebis ; mais il ne gêne en rien, ainsi que la pratique l'apprend, pour l'appréciation très exacte du trouble indicateur final, qui se traduit par une opalescence d'ensemble de la masse liquide.)

Aux 100 centimètres cubes du filtratum, on a ajouté 10 centimètres cubes de cyanure de potassium, équivalent à $\text{AzO}^3\text{AgN}/10$, puis on a versé de ce dernier réactif jusqu'à trouble d'ensemble permanent. La proportion q de liqueur argentique employée pour arriver à ce résultat, EXPRIMÉE EN DIXIÈMES DE CENTIMÈTRE CUBE, pris pour unité et diminuée de la constante 48, soit $(q-48)$, a été comparée enfin au poids de caséine, exprimé en grammes, dosé rigoureusement par le procédé Adam-Roux (2) et contenu dans un litre de lait (3).

(1) Cette liqueur, inaltérable, sera faite en mettant, dans un matras de 1 litre, 13^{gr},55 de chlorure mercurique pur pulvérisé, ajoutant environ 100 centimètres cubes d'eau distillée froide et 36 grammes d'iodure de potassium en cristaux. On agite jusqu'à dissolution et on complète le volume à 1 litre avec de l'eau distillée.

(2) *Moniteur scientifique*, 1891, p. 478.

(3) Si l'on voulait remédier au louche qui suit l'addition d'ammoniaque, on mettrait dans un matras de 150 centimètres cubes : 12^{cc},5 de cyanure de potassium équivalent à $\text{AzO}^3\text{Ag N}/10$, 12 à 15 centimètres cubes d'ammoniaque, puis 125 centimètres cubes du filtratum obtenu dans la première partie de

Le premier essai que j'ai ainsi pratiqué portait sur un lait de vache renfermant 32 grammes de caséine par litre; je trouvai pour $(q-48)$ la quantité 32. Pour un second lait de vache, renfermant 33^{er},50 de caséine, j'obtins pour $(q-48)$ le nombre 33.

Je pensai, dès lors, qu'en me plaçant dans les conditions déjà indiquées, $(q-48)$ me donnerait, par une lecture directe, la proportion exacte de caséine.

J'essayai de contrôler cette déduction en opérant sur des laits étendus à $1/2$, $1/4$, $1/8$.

Un lait renfermant 32 grammes de caséine par litre et donnant, pour $(q-48)$, 32 divisions de liqueur d'argent, étant étendu à $1/2$ et ne contenant plus que 16 grammes de caséine, donnait :

$$(q-48) = 18.$$

étant étendu à $1/4$ et ne contenant plus que 8 grammes de caséine donnait :

$$(q-48) = 10.$$

étant étendu à $1/8$ et ne contenant plus que 4 grammes de caséine donnait :

$$(q-48) = 5,50.$$

Cette série d'expériences, reproduite avec des résultats du même ordre, en opérant sur un grand nombre d'échantillons de laits de vache, d'un litre voisin en caséine de celui que j'ai pris pour exemple, me montra que, contrairement à ce qu'on pourrait déduire des premiers essais, $(q-48)$ ne variait pas d'une manière rigoureusement proportionnelle aux doses de caséine des laits essayés, mais qu'il diminuait moins rapidement que cette substance.

Il devenait, par suite, nécessaire de savoir dans quel sens se faisait cette variation pour des laits plus riches en caséine que le lait de vache ou lorsque, faisant dans le cas de ce dernier lait $n > 25^{\circ}$, on augmentait la proportion de caséine mise en expérience, vis-à-vis d'un même poids d'iodure mercurico-potassique.

L'opération (précipitation par l'iodure mercurico-potassique en milieu acétique), on compléterait à 150 centimètres cubes avec de l'eau distillée et on filtrerait.

A 120 centimètres cubes du nouveau filtratum, absolument clair et représentant 100 centimètres cubes du filtratum primitif, puisque $125 \times \frac{120}{150} = 100^{\circ}$, on ajouterait $\text{AzO}^{\circ}\text{Ag N}/10$; jusqu'à louche, on noterait la quantité q de liqueur employée et on en retrancherait la constante 48.

Les laits très riches en caséine, comme celui de brebis, seront avantageusement dilués à moitié pour le dosage; dans ces conditions, le précipité de phosphate de chaux est peu marqué.

Dans le premier cas, je me suis adressé au lait de brebis, dont la teneur en caséine est voisine de 60 grammes par litre.

Un tel lait, ayant fourni à l'analyse :

	Par litre.
Beurre.....	74 ^{gr} ,50
Lactose anhydre déterminée { par la liqueur de Fehling.....	45,73
{ au polarimètre.....	45,33
Caséine (procédé Adam-Roux).....	57,20
Sels minéraux.....	8,10
Extrait sec { (procédé à l'éponge de Duclaux).....	185,90
{ calculé, en prenant 45 ^{gr} ,73 de lactose.....	185,53

a donné, pour $(q-48)$:

	q — 48.	DOSE DE CASÉINE par litre.
Lait entier.....	44	57,80
— aux 4/3.....	39.50	45,76
— aux 3/3.....	33.50	34,32
— à 1/2.....	29.50	28,60
— à 1/3.....	16.50	14,30
— à 1/8.....	9	7,15

Ce tableau indique que, pour les laits riches en caséine, ($q-48$) est inférieur au nombre qui exprime la dose réelle de caséine par litre et qu'il lui est supérieur pour les laits pauvres.

De même, en employant le lait de vache, mais à des doses $n > 25^{cc}$, telle que la proportion de caséine contenue dans la prise d'essai soit comparable à celle qui existe dans 25 centimètres cubes de lait de brebis, on obtient des chiffres tout à fait semblables à ceux du tableau précédent.

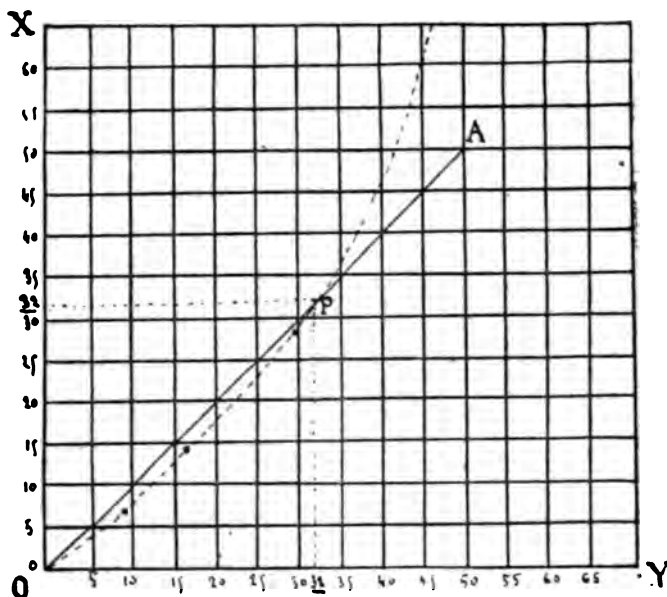
En prenant pour ordonnées les quantités x de caséine contenues dans 1 litre de lait, pour abscisses les valeurs correspondantes de $(q-48)$, on peut, avec les éléments du tableau ci-dessus et ceux donnés par les laits de vache, tracer la courbe permettant de trouver x en fonction de $(q-48)$.

C'est ainsi qu'a été établie la courbe ci-jointe :

Si x et $(q-48)$ étaient constamment identiques, cette courbe se confondrait avec la droite OA, bissectrice de l'angle XOY ; si nous traçons cette droite, nous trouvons qu'elle coupe la courbe tracée en deux points seulement : d'abord, évidemment, à l'origine, car alors x et $(q-48)$ égalent zéro, et au point P.

OA étant le lieu de tous les points également distants de OX et de OY, le point P, commun à cette droite et à la courbe, aura son abscisse et son ordonnée égales.

Or, il arrive que, dans ces conditions, $x = (q - 48) = 32$.



Courbe pour les dosages de la caséine dans le lait.

[Les ordonnées indiquent la proportion de caséine et les abscisses $(q - 48)$.]

Nous trouvons ici l'explication de l'identité entre x et $(q - 48)$, rencontrée dans le premier lait de vache examiné, car, dans ce cas particulier, la proportion de caséine existant dans ce lait correspondait *par hasard* au point où la courbe coupe OA.

La courbe tracée nous permet d'établir un tableau de correspondance entre les x et les $(q - 48)$, depuis 0 jusqu'à 65 grammes pour les x et de 0 jusqu'à 46 pour les $(q - 48)$.

TABLEAU

Tableau de correspondance entre les doses de caséine et le nombre de divisions (dixièmes de centimètre cube) d'azotate d'argent déci-normal employées.

AzO ³ Ag N/10 en dixièmes de centimètres cubes.	CASÉINE en grammes, par litre.	AzO ³ Ag N/10 en dixièmes de centimètres cubes.	CASÉINE en grammes, par litre.
0.....	0	24.....	22,25
1.....	1	25.....	23,50
2.....	1,75	26.....	24,75
3.....	2,50	27.....	26
4.....	3	28.....	27
5.....	3,75	29.....	28
6.....	4,50	30.....	29,25
7.....	5,50	31.....	30,75
8.....	6,50	32.....	32
9.....	7,45	33.....	33,50
10.....	8	34.....	35
11.....	9	35.....	37
12.....	10	36.....	39
13.....	11	37.....	40,50
14.....	12	38.....	42,75
15.....	13	39.....	45
16.....	14	40.....	47
17.....	15	41.....	49
18.....	16	42.....	51,50
19.....	17	43.....	54
20.....	18	44.....	57,50
21.....	19	45.....	60
22.....	20	46.....	62,50
23.....	21		

Il était important de voir si les nombres obtenus avec les autres laits usuels cadraient avec ceux déduits de ce tableau, établi avec des laits de brebis et de vache ; nous allons voir que la concordance a été aussi parfaite que possible.

Dans les tableaux qui vont suivre, nous appellerons *caséine calculée* celle que nous déduirons, en nous servant de la méthode volumétrique, de ($q-48$) et du tableau de correspondance, et *caséine pesée* celle que nous aura donné le procédé Adam-Roux.

I. — Lait de vache (34 gr. de caséine pesée par litre).

	$q-48$.	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	33,50	^{gr} 34,25	^{gr} 34	^{gr} +0,25
— à 1/2.....	19	17	17	0
— à 1/4.....	10,50	8,50	8,50	0

II. — *Lait de chèvre* (37 gr. de caséine pesée par litre).

	$q - 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	35	37 ^{gr}	37 ^{gr}	0 ^{gr}
— à 1/2.....	20,50	18,50	18,50	0
— à 1/4.....	11,50	9,50	9,25	+0,25
— à 1/8.....	6,50	5	4,62	+0,38

III. — *Autre lait de brebis* (65 gr. de caséine pesée par litre).

	$q - 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	46,50	65 ^{gr}	65 ^{gr}	0 ^{gr}
— aux 4/5.....	42	51,50	52	0,50
— aux 3/5.....	36	39	39	0
— aux 2/5.....	27	26	26	0
— à 1/5.....	15	13	13	0

IV. — *Lait d'ânesse* (19^{gr},10 de caséine pesée par litre).

	$q - 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	21	19 ^{gr}	19,10	-0,10
— à 1/2.....	11,50	9,50	9,55	-0,05
— à 1/4.....	6,50	5	4,77	+0,23

V. — *Lait de jument* (23^{gr},60 de caséine pesée par litre).

	$q - 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	25	23,50 ^{gr}	23,60 ^{gr}	-0,10 ^{gr}
— à 1/2.....	11	12	11,80	+0,20
— à 1/4.....	7,50	6	5,90	+0,10

VI. — *Lait de femme* (11 gr. de caséine pesée par litre).

	$q = 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	13	11 ^{gr}	11 ^{gr}	0 ^{gr}
— à 1/2.....	7	5,50	5,50	0

Les résultats sont aussi satisfaisants avec les laits cuits, stérilisés ou concentrés, ainsi que le démontrent les chiffres ci-dessous :

VII. — *Lait de vache cuit* (40 gr. de caséine pesée par litre).

	$q = 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	36,50	39,75 ^{gr}	40 ^{gr}	-0,25 ^{gr}
— à 1/2.....	21,50	19,50	20	-0,50
— à 1/4.....	12	10	10	0
— à 1/8.....	6,50	5	5	0

VIII. — *Lait de vache stérilisé* (37^{gr},90 de caséine pesée par litre).

	$q = 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	35,50	37,50 ^{gr}	37,90 ^{gr}	-0,40 ^{gr}
— à 1/2.....	20,50	18,75	18,95	-0,20
— à 1/4.....	11,50	9,50	9,47	+0,03

IX. — *Lait de vache condensé* (1) (en présence de sucre de canne).

	$q = 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENCE.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	25,50	24,12 ^{gr}	24,40 ^{gr}	-0,38 ^{gr}
— à 1/2.....	14	12	12,25	-0,25
— à 1/4.....	7,50	6	6,12	-0,12

(1) L'analyse, tant pondérale que volumétrique, a été pratiquée sur le liquide

X. — *Lait de brebis cuit* (62^{gr},50 de caséine pesée par litre).

	$q - 48.$	CASÉINE		DIFFÉRENC.
		Calculée.	Pesée.	
Lait entier.....	46	62,50 ^{gr}	62,50 ^{gr}	0 ^{gr}
— à 1/2.....	31	30,75	31,25	—0,50
— à 1/4.....	17,50	15,50	15,62	—0,12
— à 1/8.....	10	8	7,81	+0,19
— à 1/16.....	5	3,75	3,90	—0,013

Ces divers essais, que j'ai multipliés en grand nombre, montrent que la méthode est applicable dans tous les cas possibles (1).

On se servira du manuel opératoire précédemment indiqué dans l'étude du procédé faite dans la première partie de ce travail.

Si l'on ne disposait que d'une quantité de lait inférieure à 25 centimètres cubes, comme cela arrive souvent avec le lait de femme, on pourrait prendre 15 centimètres cubes seulement de ce liquide, ajouter 12 centimètres cubes d'iodure mercurico-potassique, 1 centimètre cube d'acide acétique et une quantité suffisante pour faire un volume total de 120 centimètres cubes. Après agitation et filtration, on opérerait sur 100 centimètres cubes de filtratum, comme dans le cas ordinaire, la dilution du lait et du réactif mercurique étant la même que dans ce cas.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on aura déterminé ($q-48$), que nous désignerons pour simplifier par la valeur a , on se rapportera au tableau donné, pour en déduire la quantité correspondante x de caséine.

Toutefois, sans avoir recours au tableau ou à la courbe et pour les besoins de la pratique, on pourra effectuer simplement les corrections de la manière suivante :

Quand ($q-48$) = a sera compris entre 9 et 24, on prendra

$$x = a - 2.$$

c'est-à-dire qu'il suffira alors de retrancher la constante 2 du nombre de divisions (dixièmes de cent. cubes) d'azotate d'argent N/10 em-

résultant de l'addition au lait condensé, de 5 fois son poids d'eau; c'est ce liquide qui est désigné sous le nom de *lait entier* dans le tableau IX.

(1) Sauf cependant avec les laits additionnés d'aldéhyde formique, ce corps ayant une influence perturbatrice manifeste sur les dosages par la méthode cyanométrique.

ployées pour obtenir l'opalescence, pour avoir en grammes la proportion x de caséine contenue dans 1 litre du lait examiné.

Quand a sera compris entre 25 et 32 inclus, on aura :

$$x = a - \frac{32 - a}{4} = \frac{5a - 32}{4}.$$

Enfin, pour a égal ou plus grand que 33, on prendra jusqu'à 44 :

$$x = 2a - 33.$$

Les chiffres ainsi calculés ne diffèrent de ceux du tableau de correspondance que de quantités inférieures aux erreurs d'expériences, ainsi qu'il est facile de s'en assurer.

Dans le cas où a est supérieur à 37, il est préférable de dédoubler le lait, la méthode étant beaucoup plus sensible pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées de caséine.

Dans toutes les expériences que j'ai effectuées dans cette étude, la caséine a été dosée pondéralement, comme il a été déjà dit, par le procédé très rigoureux d'Adam si heureusement modifié par M. Roux ; mais tandis que le dosage par les pesées exige trois ou quatre heures, la méthode volumétrique que je viens de développer peut s'effectuer en cinq minutes, tout en fournissant d'excellents résultats.

Elle offre encore l'avantage de donner un excédent de liquide mercuriel, très limpide, qui se prête fort bien, dans le cas des laits de vache, de chèvre et de brebis, à l'examen polarimétrique pour le dosage du lactose, pourvu qu'on dispose d'un tube de 50 centimètres doublé intérieurement de verre.

Enfin, elle m'a permis, incidemment, de montrer que les caséines des différents laits, même les plus dissemblables en apparence, se comportent d'une manière absolument identique vis-à-vis de l'iode mercurico-potassique, ce qui indique leur très grande analogie, sinon leur identité complète.

Je me propose, d'ailleurs, en appliquant cette méthode aux diverses matières albuminoïdes, de voir si elles ne se caractérisent pas chacune par une courbe déterminée, spécifique de ces substances, comme celle qui a été dressée plus haut serait spécifique des caséines.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les températures critiques de dissolution et leur application à l'analyse générale; L. CRISMER (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 97-124). — Beaucoup de corps, à une certaine température, se dissolvent en toute proportion dans un véhicule donné. Lorsque cette condition se trouve réalisée, si on chauffe la substance à dissoudre au contact du dissolvant, elle commence par fondre, dissolvant elle-même une certaine quantité du véhicule, puis la température continuant à s'élever, le produit gagne de plus en plus du dissolvant, tout en perdant de sa masse. Il arrive ainsi un moment où le ménisque qui sépare les deux liquides disparaît et l'on n'obtient plus qu'un seul liquide homogène. La température où s'effectue ce phénomène est la température critique de solution.

C'est cette constante que l'auteur s'est attaché à déterminer, dans le but principalement de la rendre utile à l'analyse des matières grasses, utilisant ainsi d'une façon heureuse une analogie reconnue entre les corps en solution et les gaz.

La détermination se fait comme suit : dans un petit tube d'environ 9 centimètres de long et de 5 à 6 centimètres de diamètre, on introduit, sans souiller les parois, quelques gouttes de la substance à examiner, puis 1 à 2 volumes d'alcool ; on scelle le tube et on le chauffe à une dizaine de degrés au-dessus du point où doit se manifester le phénomène, puis on laisse refroidir lentement le liquide homogène. Bientôt on voit celui-ci se troubler et la séparation en deux couches apparaître. A ce point, on note la température.

D'un grand tableau contenant des déterminations très constantes pour un même échantillon, il résulte que la plupart des matières grasses qui servent à falsifier le beurre ont une température critique de solution qui est située vers 120-135°, tandis que pour le produit normal elle est d'environ 100°.

On conçoit que cette détermination ne peut avoir une valeur que si elle est indépendante dans une large mesure, des quantités relatives de substance et de dissolvant. C'est ce que l'auteur a constaté en employant de l'alcool à 90/0 d'eau et faisant varier la teneur de la solution en beurre entre 25 et 55 0/0 ; le résultat ne varie que de quelques dixièmes de degré.

La température critique d'un mélange est approximativement la moyenne arithmétique des températures critiques de chacun des constituants.

L'auteur a déterminé ensuite la constante pour une même substance dissoute dans des alcools contenant des quantités croissantes d'eau. Les températures critiques s'élèvent assez régulièrement avec la teneur en eau. En s'aidant du tracé graphique, prenant comme abscisses les quantités d'eau pour 100 (en dixièmes) et comme ordonnées les températures critiques, l'auteur peut donc déterminer approximativement la température critique dans un alcool de dilution quelconque. Il lui suffit de déterminer cette constante dans l'alcool absolu. Le point cherché sera sur la parallèle partant de ce point.

Ces faits ne sont pas constants au delà d'une certaine température, car, si par la dilution on arrive à devoir trop élever cette dernière, la saponification de la matière grasse entre en jeu.

L'auteur a publié d'autres applications de la méthode que nous venons de résumer dans le *Bull. de l'Ass. belge des chimistes*, 1895, n° 5 et n° 11 et 12 (en collaboration avec M. Motteu).

M. DELACRE.

Action des acides bromhydrique et iodhydrique sur le chlorure de phosphoryle ; A. BESSON (*C. R.*, t. 112, p. 814). — Le gaz bromhydrique sec n'exerce pas d'action sensible sur le chlorure de phosphoryle POCl_3 chauffé à son point d'ébullition; en tubes scellés, le gaz préalablement dissous dans l'oxychlorure de phosphore réagit vers 200°, mais cette forme de réaction se prête mal à la préparation d'une quantité importante de produit, car l'acide bromhydrique est peu soluble dans le chlorure de phosphoryle même à froid.

Pour effectuer la réaction, on dirige, à travers un tube de verre renfermant de la pierre ponce bien desséchée, chauffée vers 400-450° sur une grille à analyse, le gaz bromhydrique entraînant des vapeurs de chlorure de phosphoryle, on constate immédiatement que, si la température est assez élevée et le gaz bromhydrique en excès, il se dépose dans le réfrigérant, ainsi qu'au sein du liquide qui a distillé, un corps solide jaune rougeâtre; ce corps est du pentabromure de phosphore dont l'identité a été nettement établie. Ainsi, fait remarquable, le brome du gaz bromhydrique peut se substituer totalement à l'oxygène et au chlore de l'oxychlorure de phosphore.

Le liquide qui a traversé une première fois l'appareil est cohobé

et l'on répète l'opération sur les parties les plus volatiles qu'il renferme et qui sont formées de POCl^3 en excès. L'opération terminée, le liquide est soumis à des fractionnements, sous pression réduite afin de diminuer les déchets provenant de la décomposition partielle que subissent à la distillation sous pression normale les produits cherchés; les distillations définitives ont seules été faites sous pression normale. C'est ainsi qu'on a pu retirer du produit de la réaction tous les substitués bromés du chlorure de phosphoryle, POCl^2Br , POClBr^2 , POBr^3 .

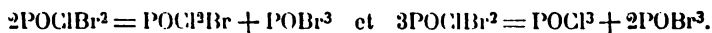
Le chlorobromure POCl^2Br est liquide et distille de 135 à 138° . Il a été déjà obtenu par Menschutkine en faisant réagir le brome sur le chlorure éthylphosphoreux $\text{POCl}^2\text{C}^2\text{H}_5$.

Ce chlorobromure reste facilement en surfusion, mais convenablement refroidi, il se solidifie au contact d'une parcelle du chlorobromure POClBr^2 , ou du bromure POBr^3 , et le solide obtenu, cristallisé en grandes lames incolores, fond à $+ 13^\circ$.

Le chlorure de phosphoryle POCl^3 reste, lui aussi, facilement en surfusion; mais ce phénomène cesse au contact d'une parcelle solide de l'un quelconque des termes de la série POBr^3 , POClBr^2 , POCl^2Br . On peut ainsi constater qu'il fond à $+ 2^\circ$.

Le second terme de substitution POClBr^2 est solide à la température ordinaire, quand il n'est pas en surfusion, et il fond à $+ 30^\circ$; une fois fondu, il peut être refroidi jusqu'aux environs de 0° sans se solidifier, mais une parcelle du bromure POClBr^2 fait cesser la surfusion. Liquide incolore, il donne, par solidification, des lames blanches nacrées. Sa composition a été vérifiée par l'analyse.

La densité, prise à l'état liquide à 50° , est égale à $2,45$; il fume à l'air et se décompose lentement, au contact de l'eau, en donnant des acides phosphorique, chlorhydrique et bromhydrique. Ce chlorobromure POClBr^2 distille, sous pression normale, vers 165° ; son point d'ébullition n'est pas bien fixe, car il subit, à la température de sadistillation, une décomposition progressive en POBr^3 , POCl^2Br et POCl^3 ,



Si l'on maintient, en effet, pendant quelque temps, du chlorobromure POClBr^2 au bain d'huile, dans un ballon à long col et tubulé, à une température voisine de son ébullition, mais de telle sorte qu'il ne puisse distiller, on voit peu à peu passer un liquide coloré par un peu de brome; le brome est mis en liberté à la faveur de l'oxygène de l'air, et l'on reconnaît, par distillation, que le reste du liquide est formé de POCl^3 et POCl^2Br , et le chlorobromure

POClBr^2 qui était blanc lors de son introduction dans le ballon, s'est transformé en un corps solide, jaune citron, qui est l'oxybromure POBr^3 . En tube scellé, les produits ultimes de la décomposition sont POCl^3 et POBr^3 car, comme l'a signalé Chambon (*Jena Zeitschrift*, t. III), le chlorobromure POCl^2Br se détruit, à son tour, sous l'action de la chaleur en POCl^3 et POBr^3 .

En résumé, par l'action du gaz bromhydrique sur le chlorure de phosphoryle on obtient toute la série des produits de substitution POCl^2Br , POClBr^2 , POBr^3 en PBr^5 .

L'action du même gaz bromhydrique sur le trichlorure de phosphore, action vive même à froid, n'a fourni, au contraire que du tribromure; il est vrai qu'on est obligé de fractionner les produits par distillation et peut-être réagissent-ils entre eux pendant cette opération.

L'acide iodhydrique sec se dissout en abondance dans le chlorure de phosphoryle, et il faut avoir soin de refroidir pour éviter la mise en liberté de l'iode.

Des tubes fermés contenant la dissolution, maintenus pendant dix jours à 0° , se sont seulement fortement colorés sans donner de dépôt, tandis qu'à 10 ou 15° on voit apparaître déjà au bout de deux jours de petits cristaux qui se développent peu à peu; ces cristaux, séchés sur porcelaine, sont rouges; c'est du triiodure de phosphore. Le liquide coloré contient de l'acide métaphosphorique.

P. ADAM.

Des conditions dans lesquelles se décompose le peroxyde d'hydrogène (communication préliminaire); W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 32-56). — Après que Wolfenstein eut démontré, en distillant le peroxyde d'hydrogène pur, dans le vide, à une température d'environ 80° , que cette substance résiste mieux qu'on ne l'avait cru à l'action de la chaleur, on pouvait se demander quels étaient les facteurs essentiels de sa décomposition. L'auteur montre que la destruction de H^2O^2 au contact du platine n'a lieu que si le métal présente des aspérités. Il en conclut que c'est dans la variation de la tension superficielle du liquide aux endroits de forte courbure qu'il faut chercher l'une des causes de la décomposition. Une autre cause se trouve dans la *pression osmotique* régnant dans des solutions de H^2O^2 qui tiennent des sels dissous. L'auteur montre, en effet, que les sels dérivant d'oxydes solubles dans l'eau ont la même action destructive sur H^2O^2 quand leurs solutions sont *isotoniques*. Les sels des oxydes insolubles agissent différemment, parce que, en réalité, ils

sont hydrolysés par l'eau et que leur oxyde, maintenu à l'état de pseudo-solution, fonctionne à la manière des poudres très ténues, indépendamment des réactions d'oxydation qui peuvent aussi avoir lieu.

M. DELACRE.

Sur un hydrate de trisulfure d'arsenic et sa décomposition par la compression ; W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 199-203). — As_2S_3 précipité, séché à la température ordinaire dans un courant d'air sec, répond à la formule $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Son volume spécifique est 53,174, tandis que la somme des volumes spécifiques $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ est 50,626. Or, d'après la loi que l'auteur a énoncée, lorsqu'un corps est susceptible de se présenter sous deux états, il prend, sous l'influence de la compression, l'état qui correspond à sa plus grande densité.

Le fait qu'il signale aujourd'hui, relativement à l'hydrate de sulfure d'arsenic, lui a permis d'étendre cette loi aux combinaisons, ce qu'il n'avait pu faire que d'une manière restreinte.

A 6,000, à 7,000 atmosphères, le nouvel hydrate est décomposé quantitativement en eau et As_2S_3 .

M. DELACRE.

Sur les modifications que subissent certains sulfures sous l'influence de la température ; W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 311-319). — En maintenant au contact deux métaux à une température bien inférieure à celle de leur point de fusion, l'auteur a constaté formation d'alliage. Il a même réalisé la volatilisation du zinc sur du cuivre maintenu à une faible distance. Ses nouvelles expériences montrent une fois de plus que tout n'est pas au repos dans un corps solide.

Les sulfures en poudre ont été agglomérés en cylindre par compression et chauffés à 265° pendant neuf jours, de sept à huit heures dans un tube vide. Sb_2S_3 , Ag_2S , CdS , CuS , SnS (se transformant en $\text{SnS}_2 + \text{Sn}$) et PbS sont devenus nettement cristallins; certains même ont affecté cet état après l'action de cette chaleur sur la simple poudre du sulfure. As_2S_3 (à 150°) et ZnS ont donné des résultats moins nets.

M. DELACRE.

De l'influence du temps sur l'agglutination de la craie comprimée ; W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 320-326). — Un échantillon de craie blanche qui, dans les premières expériences de l'auteur, s'était montrée assez rebelle à la compression de 6 à 7,000 atmosphères a été soumise pendant dix-sept ans et trois mois à la même pression. Il a fallu

scier le piston pour mettre la craie à nu. La cassure transversale a montré que la craie, parfaitement blanche au centre du cylindre, avait jauni sous une épaisseur de 1 à 1^{cm},5 et cela malgré l'état solide des deux substances en présence.

La cassure de cette craie est nettement conchoïde, sa dureté se rapproche de celle du marbre, sans l'atteindre cependant; elle est nettement cristallisée.

M. DELACRE.

Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités; P. SCHUTZENBERGER et O. BOUDOUARD (*C. R.*, t. 122, p. 697). — Après attaque à chaud du minerai pulvérisé par l'acide sulfurique concentré, et élimination de l'excès d'acide sulfurique, la solution aqueuse des sulfates est concentrée au bain-marie. Il se sépare à chaud des croûtes cristallines roses, en majeure partie formées par les sulfates du groupe cérique. Les eaux-mères de ces cristaux sont saturées par du sulfate neutre de potassium, ce qui amène la précipitation du reste des bases cériques entraînant une fraction des bases yttriques. On isole ces dernières en procédant à plusieurs reprises à la précipitation des sulfates au moyen du sulfate potassique jusqu'à ce que le liquide surnageant le dépôt cristallin de sulfates doubles ne retienne plus de terres précipitables par l'ammoniaque.

Les terres yttriques sont débarrassées d'alcali par des précipitations répétées par l'ammoniaque et lavage subséquent, puis elles sont transformées en nitrates, en passant préalablement par l'oxalate.

Le poids atomique moyen des métaux des terres yttriques, ainsi isolées, est compris entre 105 et 106, si l'on n'y ajoute pas celles qui sont mécaniquement entraînées par la première précipitation des sulfates potassiques doubles et qui donnent un poids atomique plus élevé, voisin de 126.

Le mélange des nitrates (105 à 106) a été soumis à des décompositions partielles de 310 à 315°. L'opération se fait dans une capsule cylindrique en platine, à fond plat, plongée dans un bain de nitrate de potassium et de sodium à équivalents égaux. Le nitrate fondu commence par dégager des vapeurs nitreuses, puis s'épaissit et finit par se transformer en une masse cristalline solide à 310°. Lorsque toute décomposition paraît arrêtée, on laisse refroidir et l'on traite par l'eau chaude. La masse se partage en un sous-nitrate insoluble, représentant environ le quart du produit employé et en une partie soluble de nitrate neutre; celui-ci, évaporé à sec, est

soumis au même traitement et donne un nouveau sous-nitrate insoluble et un nitrate neutre. Les sous-nitrates ainsi obtenus, lavés à l'eau chaude, sont transformés en sulfates, et l'on détermine pour chacun le poids atomique correspondant par une calcination au rouge vif suffisamment prolongée.

On constate : 1° que la proportion de sous-nitrate séparé diminue à chaque fois ; 2° que les poids atomiques correspondants s'abaissent de 108 à 102, puis finalement jusqu'à 96, limite inférieure qui n'a pas été dépassée.

Les diverses fractions des sous-nitrates obtenus ont été soumises à une seconde méthode de séparation fondée sur la cristallisation fractionnée des sulfates. On évapore la solution des sulfates au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, et l'on sépare les cristallisations successives qui se forment.

On peut aussi concentrer la solution jusqu'à dépôt de la majeure partie du produit ; isoler la partie relativement faible d'eau-mère et recommencer la même opération avec les cristaux. Le poids atomique des cristaux obtenus par évaporation complète de ces eaux-mères se maintient pendant quelque temps à une valeur voisine de 97-98, puis il s'élève progressivement.

Enfin, on peut encore faire usage des précipitations fractionnées par l'ammoniaque, mais cette méthode n'a été employée que pour contrôler certains résultats.

En procédant ainsi et en appliquant successivement et alternativement le procédé au nitrate et le procédé au sulfate, on a pu arriver, après bien des efforts, à isoler une terre incolore, dont le poids atomique n'est plus sensiblement modifié ni par le fractionnement au nitrate, ni par le fractionnement au sulfate ou par précipitation partielle avec l'ammoniaque. Le poids atomique est très voisin de 102 (101,95 à 104,4).

Cette terre se laissera-t-elle partager par d'autres moyens d'action ? C'est ce que la suite des recherches établira. P. ADAM.

Sur une cause d'erreur dans la recherche et le dosage de l'acide borique ; GEORGES (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (6), t. 3, p. 346).—L'auteur fait remarquer, à cette époque où l'on recherche la présence de l'acide borique dans la plupart des matières alimentaires, que la potasse et la soude caustique, même purifiées par l'alcool ou la baryte, renferment des proportions notables d'acide borique. Il faut donc toujours s'assurer que le réactif employé est bien pur.

P. ADAM.

Sur l'acide fluoracétique ; F. SWARTS [*Dull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. 31, p. 675-688]. — L'iodacétate de méthyle n'a pu être fluoré ni par le fluorure de zinc anhydre ni par le fluorure d'antimoine ; on opère dans un appareil en platine, à reflux, à 170°, soit avec le fluorure mercureux, soit avec le fluorure d'argent.

Le fluoracétate de méthyle bout à 104°,5 ; densité à 15° 1,16126 ; indice de réfraction 1,3684 ; il est assez soluble dans l'eau.

Pour le saponifier on ajoute 5 volumes d'eau, puis, par 1 gramme à la fois, la quantité théorique de baryte, en attendant à chaque fois que la réaction alcaline ait disparu. La solution est précipitée par 10 volumes d'alcool ; le sel est recristallisé dans l'eau. Il se présente en fines aiguilles, le sel d'argent en lamelles nacrées, le sel sodique en houpes soyeuses.

Pour obtenir l'acide on distille ce dernier avec l'acide sulfurique, il fond à 33°, bout à 165° et brûle avec une flamme verte. Le fluor n'en est pas déplacé par H naissant.

Les fluoracétates sont plus stables que les chloracétates ; la solution du sel barytique reste neutre après un jour d'ébullition ; les fluoracétates secs à 150° donnent de la glycolide et du fluorure. La fluoracétamide fond à 104° ; elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther, cristallise facilement du chloroforme par refroidissement.

La détermination de la conductibilité électrique de l'acide donne la différence qui existe entre le fluor et les autres corps halogènes au point de vue de l'augmentation du pouvoir acidifiant qu'ils communiquent à l'acide acétique lorsqu'ils y remplacent l'hydrogène. Cl et Br donnant à l'acide substitué une constante respectivement 86 et 77 fois plus grande, le fluor élève cette valeur à 119.

L'auteur signale enfin un résultat de MM. V. Meyer et v. Loon (*Ber.*, t. 29, n° 6), d'après lequel Cl, Br, AzO² d'une part, Fl, OH, CH³ d'autre part, auraient une influence équivalente et dépendant de leur masse. D'après cela, l'acide fluoracétique devrait avoir une conductibilité s'approchant de celle de l'acide propionique et de l'acide glycolique ; or, il n'en est rien, comme on le voit.

M. DELACRE.

Sur l'acide fluorchlorbromacétique ; F. SWARTS (Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Acad. royale de Belgique, 1895, t. 54, 26 pages). — L'auteur obtient ClBr²CH₂.COOH en oxydant avec AzO³H l'aldéhyde avec ce perfectionnement qu'il

chauffe simplement dans le vide à 135° le produit de la réaction pour le priver d'eau et de AzO^3H . Rendement, 95 0/0.

$\text{CClBr}^2.\text{COCl}$ (ébull., 167°) est soumis à l'action d'un mélange de brome et de fluorure d'antimoine (2 mol. chlorure pour 3 de fluorure) à 100° pendant deux jours ; on distille, on enlève prudemment le brome par le mercure et on fractionne :

A 50-55°, cette fraction contient $\text{CClBrFl}.\text{COFl}$, bouillant à 51°, qui réagit sur l'alcool avec dégagement de HFl et formation de l'éther éthylique à odeur camphrée, bouillant à 151°.

A 114°, on recueille $\text{CClBr}.\text{COFl}$ contenant un peu de chlorure acide. Par l'action de l'alcool, on obtient HFl et l'éther éthylique bouillant à 200°.

Les produits 90-100° contiennent $\text{CClBrFl}.\text{COCl}$ et $\text{CClBr}^2.\text{COFl}$.

L'auteur a utilisé une autre méthode de préparation de $\text{CClBrFl}.\text{COOC}^2\text{H}^5$, qui consiste à chauffer à reflux à 200° quantités équimoléculaires d'éther chlordibromacétique et de fluorure d'argent.

$\text{CClBrFl}.\text{COAzH}^2$, fusible à 131°,5, se sublime à 100°, paillettes blanches, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, moins dans la benzine et le chloroforme.

Pour préparer $\text{CClBrFl}.\text{COOH}$, on saponifie lentement l'éther par la potasse en évitant tout excès d'alcali et on évapore dans le vide (la chaleur décompose le sel en donnant CClBrFlH). On extrait par l'alcool et on retire l'acide libre par distillation avec SO^4H^2 . Il bout à 181°, fond vers — 5° ; on le déshydrate par distillation sur H^2SO^4 concentré. Les déterminations de conductibilité électrique montrent que le pouvoir acidifiant du fluor est plus intense que celui des autres halogènes.

L'auteur a cherché à isoler les isomères stéréochimiques de ce corps et voici en principe comment il a opéré. Il a neutralisé une solution de l'acide dans le chloroforme par addition d'une quantité de strychnine pesée au milligramme et dissoute dans le chloroforme. L'évaporation du dissolvant a donné 4 portions ; il a examiné la première et la dernière, en les dissolvant dans le chloroforme et précipitant par l'éther, il a obtenu deux produits qui accusent un pouvoir rotatoire différent. L'auteur en conclut que l'acide a été dédoublé ; il continue d'ailleurs ses recherches. M. DELACHE.

Sur l'isomérisie dans la série aromatique; ECHSNER DE CONINCK (*C. R.*, t. 122, p. 736). — Dans plusieurs mémoires déjà parus (*Bull.* t. 7, 9, 11 et 13), l'auteur a montré que les isomères aromatiques se rassemblent indifféremment deux à deux, si on les

soumet à diverses réactions d'ordre physique ou chimique. On arrive à la même conclusion, en comparant les points d'ébullition et de fusion des principaux dérivés aromatiques :

1° *Examen des points d'ébullition.*— Dans la série des *dichloro-benzines*, l'isomère *ortho* bout à 179°, le *méta* à 172°, le *para* à 173°.

Chloro-nitro-benzines : *ortho* bout à 243°, *méta* à 233°, *para* à 242°.

Chloro-toluènes : *ortho* bout à 156-157°, *méta* à la même température, *para* à 160-161°.

On voit que, dans ces trois séries, tantôt l'isomère *méta* se rapproche de l'isomère *para*, tantôt l'isomère *ortho* se rapproche de l'isomère *para*, tantôt il se rapproche de l'isomère *méta*.

Il serait facile de multiplier ces exemples, en indiquant plusieurs dérivés de l'aniline et du toluène, les phénols, les aldéhydes aromatiques, etc.

2° *Examen des points de fusion.* — Il est à remarquer que dans la série des *chloro-nitro-benzines*, les analogies sont différentes, suivant que la comparaison porte sur les points de fusion, ou sur les points d'ébullition.

Dans la série des *nitro-bromo-benzines* : *ortho* fond à 42°, *méta* à 56°, *para* à 126-127°.

Diphénols : *ortho* fond à 104°, *méta* à 110°, *para* à 169°.

Acides oxy-benzoïques : *ortho* fond à 155°,5, *méta* à 200°, *para* à 210°.

On pourrait aisément citer plusieurs autres exemples aussi probants.

Il convient de remarquer que, dans quelques séries, les trois isomères conservent leur individualité propre, c'est-à-dire *qu'on observe le même écart* entre les points d'ébullition, ou entre les points de fusion. Mais malgré ces exceptions, l'examen attentif des points d'ébullition et de fusion des principaux dérivés de la benzine confirme la relation générale énoncée.

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 183. — Sur une nouvelle forme de combinaison du sesquioxyde de chrome avec les oxydes basiques : Tétrachromite de baryum; par M. E. DUFAU.

Parmi les combinaisons du sesquioxyde de chrome avec les oxydes basiques, préparées par voie sèche, les chromites de la forme MOCr^2O^3 sont les plus nombreux et les mieux connus; on les a appelés *chromites neutres*. M. Viard a montré que certains métaux peuvent, à des températures relativement basses, fournir des *chromites basiques*, lesquels, par l'élévation progressive de la température, perdent des quantités croissantes d'oxyde basique en se rapprochant de plus en plus du chromite neutre (1). Nos expériences nous ont montré que, aux températures élevées produites par l'arc électrique, la capacité de saturation de l'« anhydride chromeux » subit de curieuses modifications dont le sens semble dépendre de la nature de l'oxyde basique en présence. Avec l'oxyde de baryum, nous avons obtenu un *chromite acide* : le tétrachromite de baryum $4\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{BaO}$.

Gerber a signalé en 1877 la formation du chromite neutre $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{BaO}$ par calcination *au rouge* d'un mélange de bichromate de potassium et de chlorure de baryum (2).

Nous avons opéré dans le four électrique de M. Moissan. La cavité étant brasquée avec une couche assez épaisse de baryte, on y introduit un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de baryte anhydre à parties égales; on fait alors jaillir au-dessus du mélange un arc de 50 volts et de 300 ampères pendant dix minutes. Après refroidissement on trouve une masse fondue, verte, à cassure nettement cristalline, que l'on attaque par l'acide chlorhydrique; il se produit une vive réaction avec abondant dégagement de chlore

(1) G. VIARD, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 5, p. 933.

(2) GERBER, *Bull. Soc. chim.* (2), t. 27, p. 435.

et coloration de la liqueur d'abord en brun puis en vert. On termine d'isoler et de purifier les parties cristallisées par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien. Il reste alors un mélange de cristaux, se superposant par l'agitation du liquide qui les baigne: d'abord des cristaux foncés et brillants, représentant la combinaison d'oxyde chromique et de baryte, et au-dessus, des lamelles vertes d'oxyde chromique cristallisé; on arrive à les séparer par des lévigation répétées.

Le chromite de baryum ainsi obtenu se présente sous la forme de petits cristaux noirs et brillants, donnant une poudre d'un brun légèrement verdâtre; au microscope, ces cristaux sont bruns par transparence et paraissent cristallisés dans le système hexagonal; ils rayent facilement le verre, ils sont même un peu plus durs que le quartz; leur densité est de 5,4 à 15°.

Ce composé présente une certaine résistance à l'action des différents agents chimiques. Il résiste à l'action des acides fluorhydrique, chlorhydrique, azotique, sulfurique. Le chlore et le brome l'attaquent très lentement au rouge vif avec formation de chlorure et de bromure de baryum, l'oxyde chromique paraît inattaqué; l'iode n'agit pas dans les mêmes conditions. Dans l'oxygène, au-dessous du rouge, il se produit une vive incandescence avec formation de chromate de baryum, il suffit même de chauffer au contact de l'air le chromite pulvérisé pour en produire lentement l'oxydation. Cette tendance, si grande à l'oxydation explique la présence du chromate de baryum dans la masse que l'on retire du four et par suite les phénomènes qui accompagnent les attaques à l'acide chlorhydrique: ce chromate et l'oxyde chromique cristallisé qui l'accompagne se forment vraisemblablement au moment où l'arc étant interrompu, l'air pénètre librement dans le four et vient au contact de la masse incandescente. La vapeur d'eau, au rouge vif, n'a aucune action décomposante; le soufre n'agit pas davantage à la température de ramollissement du verre. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique anhydres agissent très lentement au rouge en donnant du fluorure de baryum amorphe et du chlorure, l'oxyde chromique semble rester inattaqué. Les divers oxydants: chlorate, azotate de potassium en fusion attaquent facilement ce chromite, il en est de même pour les alcalis et leurs carbonates.

Analyse. — La matière finement pulvérisée doit être séchée dans le vide sur l'acide sulfurique. On en prend 200 à 300 milligrammes que l'on attaque, dans un creuset de platine, par environ 10 fois ce poids d'un mélange d'azotate (4 p.) et de carbonate de

potassium (1 p.) en fusion. Il faut environ une demi-heure pour que l'attaque soit complète, on porte alors la masse au rouge et on laisse refroidir. En reprenant par l'eau, le chrome entre en dissolution à l'état de chromate de potassium et il reste un résidu de carbonate de baryum; si ce résidu n'est pas bien blanc (chromate de baryum) on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de soude jusqu'à ce que la teinte jaune ait disparu.

Le baryum ainsi séparé à l'état de carbonate est pesé sous forme de sulfate; dans la liqueur filtrée on précipite le chrome sous forme de chromate mercurieux en liqueur acétique et on le pèse à l'état de sesquioxyde après calcination.

On a ainsi obtenu les chiffres suivants :

	Trouvé.			Théorie pour $4\text{Cr}^2\text{O}^3\text{BaO}$
	I.	II.	III.	
BaO.....	19.95	19.80	20.06	20.04
Cr^2O^3	80.04	79.65	79.88	79.96

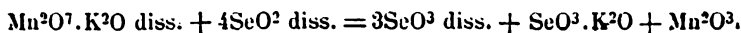
En résumé : la haute température de l'arc électrique permet de combiner directement et sans intermédiaire l'oxyde chromique avec l'oxyde de baryum comme avec l'oxyde de calcium, mais alors que dans les mêmes conditions (arc de 50 volts et 300 ampères) on obtient avec le calcium un chromite neutre $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{CaO}$, le baryum donne un *polychromite* $4\text{Cr}^2\text{O}^3\text{BaO}$.

Le strontium se conduit d'une façon encore différente et ne donne que du chromate et du sesquioxyde de chrome cristallisé.

(Travail fait au laboratoire des Hautes-Études de M. Moissan,
École supérieure de pharmacie.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Préparation de l'acide sélénique; R. METZNER (*C. R.*, t. 123, p. 236). — Les permanganates oxydent avec la plus grande facilité l'acide sélénieux dissous : avec le permanganate de potasse, par exemple, il se produit du sesquioxyde de manganèse, et si l'on opère en présence d'un excès de permanganate, l'oxydation est complète. La réaction qui se produit est la suivante, comme il est facile de s'en assurer à l'aide de deux liqueurs titrées :



Si l'on opère en liqueurs étendues, le sesquioxyde de manganèse produit ne se dissout pas dans l'acide sélénique, de sorte que la liqueur obtenue est incolore ou présente seulement une légère couleur rosée due au permanganate en excès; en se plaçant dans ce dernier cas, on est absolument certain, d'une part, qu'il ne reste plus trace d'acide sélénieux; d'autre part, qu'il n'y a de manganèse dissous ni à l'état de protoxyde, ni à celui de sesquioxyde. En opérant avec soin, on peut faire en sorte que la teinte rose obtenue corresponde à moins de $1/10000000^{\circ}$ de permanganate. On obtient ainsi un mélange de séléniaté de potasse avec de l'acide sélénique en excès; pour passer de là à l'acide sélénique pur, on pourrait précipiter la potasse avec de l'acide hydrofluosilicique bien exempt d'acide fluorhydrique. L'opération est parfaitement réalisable, mais elle devient pénible quand on veut agir sur une masse un peu importante d'acide sélénieux, et elle entraîne des pertes notables d'acide sélénique.

Aussi vaut-il mieux recourir à l'acide permanganique pur, obtenu du permanganate de baryte par l'acide sulfurique titré.

Pour oxyder l'acide sélénieux, il faut employer des solutions étendues et verser l'acide sélénieux dans l'acide permanganique, afin que l'oxydant soit en excès.

Quand la décoloration est complète, on sépare avec le filtre une masse volumineuse d'oxyde hydraté qu'on lave à l'eau chaude pour lui enlever tout l'acide sélénique qu'elle retient, puis on évapore les eaux de lavage, de manière à revenir sensiblement au volume primitif.

On constate alors qu'une goutte d'acide permanganique est décolorée et que, par conséquent, la liqueur renferme un peu d'acide sélénieux. Elle renferme également un peu de manganèse. On la purifie en ajoutant un peu d'acide permanganique qui oxyde l'acide sélénieux et transforme en sesquioxyde les traces de manganèse.

Il peut alors se produire deux cas, suivant les quantités relatives d'acide sélénieux non oxydé et de protoxyde de manganèse que contenait la liqueur; parfois, au bout d'une douzaine d'heures, l'oxyde de manganèse provenant de la décomposition du sel de sesquioxyde est complètement séparé; d'autres fois, il est nécessaire de chauffer la liqueur presque à l'ébullition pour obtenir ce résultat. On y arrive, dans tous les cas, en ajoutant une goutte d'acide sélénieux; celui-ci détermine la séparation de l'oxyde au bout de quelques instants, tout comme si l'on avait affaire à de l'oxyde colloïdal.

Si la liqueur est incolore, on lui ajoute assez d'acide permanga-

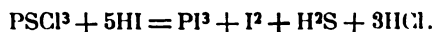
nique pour que, en la regardant sous une épaisseur de 20 centimètres, elle ait une coloration rose sensible qui doit persister vingt-quatre heures après ; il suffit alors de concentrer pour avoir un acide sélénique bien exempt d'acide sélénieux et contenant une très petite quantité de manganèse non pesable.

Le procédé précédemment indiqué pour la précipitation du manganèse s'applique dans des conditions qui en font une méthode analytique commode.

Pendant la concentration de l'acide sélénique, la coloration rose disparaît, par suite de la destruction de la trace d'acide permanganique qu'il renfermait, et la liqueur demeure incolore jusque vers 200 à 210°. Si l'on pousse la concentration plus loin, la coloration réapparaît ; il y a donc, dès cette température, réduction partielle de l'acide sélénique. Mais on peut pousser la concentration plus loin sans élever davantage la température, à la condition d'opérer dans le vide ; on peut obtenir alors un acide contenant 12 0/0 d'eau, dont la composition correspond à celle de l'acide SeO^4H^2 .

P. ADAM.

Action du gaz iodhydrique et de l'iodure de phosphonium sur le chlorure de thiophosphoryle ; A. BESSON (*C. R.*, t. 122, p. 1200). — Le gaz iodhydrique se dissout simplement dans le chlorure de thiophosphoryle PSCl^3 , si l'on a soin d'opérer au sein d'un mélange réfrigérant de glace et de sel, mais une réaction ne tarde pas à se déclarer pour peu que la température s'élève. Si l'on opère à la température de la glace fondante, le liquide noircit en même temps qu'il se dégage des gaz chlorhydrique et hydrogène sulfuré ; au bout d'un certain temps, on voit se déposer au sein du liquide de beaux cristaux rouges qui, séparés du liquide noir coloré par de l'iode qui les baigne, ont été identifiés avec le triiodure de phosphore. La réaction peut donc se formuler



On voit qu'elle est en tout semblable à celle qu'exerce le gaz iodhydrique sur le chlorure de phosphoryle POCl^3 .

La réaction devient plus complexe si l'on enferme, en tubes scellés, du chlorure PSCl^3 saturé de gaz iodhydrique à froid, et le résultat peut être différent, suivant la température à laquelle on opère ; dans tous les cas, on voit se déposer, au bout d'un temps plus ou moins long, des cristaux d'iode au sein du liquide devenu noir foncé et, à l'ouverture des tubes, il y a dégagement abondant de gaz chlorhydrique mélangé de quantités variables d'hydrogène

sulfuré. Le liquide noir est extrait et chauffé au bain-marie dans le vide, progressivement jusqu'à 100°, température qu'on maintient jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien à la distillation; la partie distillée est constituée par PSCl_3 , colorée fortement par de l'iode et renfermant de l'iodure PI_3 qu'on distille. Le résidu solide de la distillation est lavé à plusieurs reprises avec du sulfure de carbone chaud, qui dissout de l'iode et un corps iodé et laisse un corps solide cristallin jaune brun dont la composition, voisine de P^2S^3 , est comprise entre P^2S^3 et P^2S^5 .

Ce corps solide, chauffé dans le vide, se sublime entièrement vers 250°; la partie supérieure du sublimé est jaune et confuse, la partie inférieure, jaune clair est nettement cristallisée et se rapproche de P^2S^5 (S 0/0, trouvé 69,72).

On peut donc admettre qu'on a affaire à un mélange de P^2S^3 et P^2S^5 qui, selon toute vraisemblance, devraient provenir de l'action simultanée de H^2S , premier terme de la réaction, sur PI_3 formé au début, et sur PSCl_3 en excès. Il était utile de vérifier que l'hydrogène sulfuré pouvait réagir sur PI_3 dans les limites de températures dans lesquelles le mélange s'était formé; on sait d'ailleurs que H^2S peut réagir sur PSCl_3 pour donner P^2S^5 .

Si l'on chauffe en tube scellé du triiodure de phosphore avec une solution d'hydrogène sulfuré dans le tétrachlorure de carbone faite à basse température, on constate que, même après vingt-quatre heures de chauffe à 100°, il ne s'est formé qu'une très petite quantité d'un enduit jaune qui est vraisemblablement du trisulfure P^2S^3 , mais la réaction est limitée par la réaction inverse qui est prépondérante à cette température, car si l'on chauffe quelques grammes de P^2S^3 avec une solution de HI dans CCl_4 à 100°, on perçoit nettement la formation de H^2S à l'ouverture des tubes et le sulfure est transformé presque intégralement en iodure; il n'y a pas formation d'iodosulfure. Ces constatations permettent difficilement d'admettre que P^2S^3 proviendrait d'une action subséquente de H^2S sur PI_3 , premiers termes de la réaction; nous verrons, à propos de l'action de l'iodure de phosphonium sur PSCl_3 , qu'il convient peut-être de lui assigner une autre origine.

La dissolution sulfocarbonique qui a laissé comme résidu le mélange de P^2S^3 et P^2S^5 est fortement colorée par de l'iode; agitée avec du mercure en excès, elle prend une teinte orangée et, par évaporation à froid, laisse déposer des cristaux orangés d'un corps dont la composition est très voisine de P^2SI^3 et qu'on doit considérer comme un dérivé sulfuré de P^2I^4 dans lequel 2 atomes d'iode sont remplacés par 1 atome de soufre.

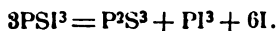
Il est très difficile d'obtenir ce corps absolument pur, car il ne se forme jamais qu'en petite quantité; il est des circonstances où il ne s'en fait pas du tout, c'est le cas où l'on chauffe les tubes contenant la solution de HI dans PSCI^3 à 100° ; les conditions les plus favorables consistent à maintenir les tubes scellés pendant quelques jours entre 30 et 40° .

L'iodosulfure P^2SI^2 est un corps solide, orangé, fondant vers 75° en un liquide jaune orangé; il est très soluble dans le sulfure de carbone. Peu stable sous l'action de la chaleur, il ne se sublime pas dans le vide, où chauffé, il ne tarde pas à se décomposer avec perte d'iode. Il fume à l'air avec dégagement de H^2S et HI.

On connaît déjà un iodosulfure de phosphore obtenu par M. Ouvrard en faisant réagir H^2S sur P^2I^4 fondu; mais il est jaune, fond vers 106° et présente la composition $\text{P}^4\text{S}^3\text{I}^2$.

L'iodure de phosphonium PH^4I ne réagit bien sur le chlorosulfure PSCI^3 qu'à 100° en tube scellé; or, cette température n'est pas favorable à la formation de l'iodosulfure P^2SI^2 et on n'a pu constater sa présence. On trouve dans les tubes du trisulfure de phosphore sous forme cristalline; il se dégage des gaz chlorhydrique et sulfhydrique; un liquide jaune orangé baigne les cristaux de trisulfure. Soumis à la distillation, ce liquide donne d'abord du chlorure PSCI^3 , puis de l'iode est mis en liberté. Si on arrête la distillation quand la production d'iode devient trop abondante, on trouve dans le récipient du trisulfure P^2S^3 et un liquide noir qui est entièrement soluble dans le tétrachlorure de carbone, alors que le sulfure P^2S^3 y est insoluble. Cette dissolution, décolorée par le mercure et chauffée dans le vide, fournit de l'iode, de l'iodure PI^3 et du sulfure P^2S^3 qui, certainement, n'y préexistait pas.

On peut émettre l'hypothèse que ce liquide noir était de l'iodure de thiophosphoryle décomposable par la chaleur, suivant l'équation

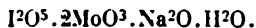


P. ADAM.

Sur quelques combinaisons de l'acide iodique avec d'autres acides; Paul CHRÉTIEN (C. R., t. 123, p. 178). — L'acide iodique se combine aux acides, tels que les acides molybdique, métatungstique et phosphorique.

COMBINAISONS MOLYBDO-IODIQUES. — Sels de sodium. — Lorsqu'on fait bouillir, dans 3 à 4 litres d'eau, 100 grammes d'iodate de sodium avec 70 grammes d'acide molybdique anhydre, cet acide est, au bout de peu de temps, remplacé par de petits cristaux très brillants qui, vus au microscope, sont formés de fines aiguilles

groupées en étoiles ; la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux identiques. L'analyse montre que c'est un sel de sodium répondant à la formule

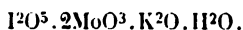


Ce sel est peu soluble dans l'eau, bien plus soluble dans l'acide nitrique ; en solution azotique, il précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate.

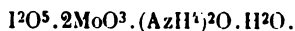
L'hydrate molybdique jaune $\text{MoO}^3.2\text{H}^2\text{O}$ est très soluble dans l'iodate de sodium. Si, dans une solution chaude de 100 grammes de cet iodate, on introduit 150 grammes d'hydrate molybdique finement pulvérisé, la liqueur cristallise immédiatement, tandis qu'un léger excès d'hydrate molybdique reste non transformé. Ces nouveaux cristaux sont des aiguilles plus courtes et moins brillantes que les précédentes. Après dessiccation à l'étuve à 100° , leur composition est représentée, comme le montre l'analyse, par la formule



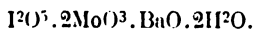
Sel de potassium. — Dans une solution, maintenue bouillante, de 100 grammes d'iodate de potassium, on introduit peu à peu 60 grammes d'hydrate molybdique ; presque tout se dissout et la liqueur filtrée à chaud laisse aussitôt déposer de petits cristaux qui sont des lamelles brillantes répondant à la formule



Sel d'ammonium. — En opérant comme pour le potassium, on obtient un corps cristallisé répondant à la formule



Sel de baryum. — L'action du chlorure de baryum, en proportion calculée sur la solution bouillante d'un sel alcalin, donne un sel de baryum cristallisé en très fines aiguilles, longues et enchevêtrées de telle sorte que ce corps occupe un très grand volume. Il a pour formule

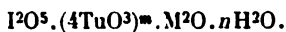


Acide molybdo-iodique. — On traite par l'acide sulfurique en quantité calculée le sel de baryum en solution azotique. On obtient, après séparation du sulfate de baryum, un liquide qui, évaporé dans le vide, cristallise quand il est réduit à un très petit volume. On obtient ainsi un acide très soluble dans l'eau, dont la formule est

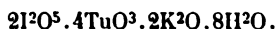


COMBINAISONS MÉTATUNGSTO-IODIQUES. — L'acide tungstique, même récemment préparé, est insoluble dans les iodates et dans l'acide iodique ; mais, de même qu'avec l'acide phosphorique, l'acide métatungstique (4TuO^3) se combine en plusieurs proportions avec l'acide iodique.

Lorsqu'à la solution froide d'un iodate on ajoute de l'acide métatungstique, il ne se produit rien tout d'abord ; mais bientôt le liquide se trouble et laisse déposer lentement des cristaux microscopiques peu solubles dans l'eau. Ce sont, suivant les conditions de l'expérience, différents sels ayant pour formule générale

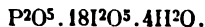


Sel de potassium. — Si, dans une dissolution étendue et froide de 100 grammes d'iodate de potassium, l'on verse 350 grammes d'acide métatungstique, le liquide se trouble bientôt et laisse déposer de tout petits cristaux accolés les uns aux autres. C'est un sel de potassium dont la formule est



Ce sel est analogue aux molybdo-iodates précédemment décrits ; mais il convient de le représenter par une formule double, parce que c'est une combinaison de l'acide métatungstique et non de l'acide tungstique.

COMBINAISONS PHOSPHO-IODIQUES. — Lorsqu'on fait bouillir de l'acide phosphorique sirupeux avec un excès d'acide iodique pulvérisé, une grande partie de ce dernier se dissout et on voit bientôt se former à la surface de longues et fines aiguilles. A ce moment, on décante le liquide clair que l'on maintient ensuite à 60° ; peu à peu il se forme en tous les points de beaux cristaux prismatiques extrêmement brillants et doués d'un beau reflet nacré. Au bout de douze à quinze heures, on les recueille ; essorés sur la porcelaine dans l'air sec, ils se débarrassent du liquide qui les imprègne. C'est un acide de composition



A l'air humide, ce composé se détruit rapidement et se transforme en une poudre blanche.

P. ADAM.

Reproduction artificielle d'un chlorocarbonate de sodium et de magnésium et d'un carbonate double des mêmes bases. Reproduction artificielle de la darapskite et de l'hydrargillite ; A. de SCHULTEN (C. R., t. 122, p. 1427). — I. *Chlorocarbonate sodico-magnésien* $\text{CO}^3\text{Na}^2.\text{CO}^3\text{Mg}.\text{NaCl}$. — Ce sel s'obtient en

chauffant pendant sept à huit heures au bain-marie, dans une fiole bouchée, une solution contenant 20 grammes de carbonate de sodium anhydre et 150 grammes de chlorure de sodium dans 500 centimètres cubes d'eau à laquelle on a ajouté 15 grammes de chlorure de magnésium dissous dans 50 centimètres cubes d'eau. Octaèdres réguliers, densité 2,377. Attaquables par l'eau froide, fusibles au rouge avec décomposition. Ce corps paraît identique avec la *northupite* du lac Borax (Californie).

II. *Carbonate sodico-magnésien* $\text{CO}^3\text{Na}^2.\text{CO}^3\text{Mg}$. — Ce sel, déjà obtenu par H. Sainte-Claire-Deville (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 33, p. 86) dans l'action du carbonate monosodique sur le carbonate de magnésium, prend naissance lorsque, dans l'expérience précédente, on diminue la quantité de sel marin en augmentant celle du carbonate sodique. On peut prendre une solution de 100 grammes de carbonate de sodium anhydre dans 400 centimètres cubes d'eau, à laquelle on ajoute une solution de 20 grammes d'azotate de magnésium cristallisé dans 50 centimètres cubes d'eau, et chauffer quatre à cinq heures au bain-marie dans une fiole bouchée. Rhomboèdres basés; l'angle aigu de la face p est voisin de 73° ; densité 2,729.

III. *Azotate-sulfate de sodium* ou *darapskite* $\text{AzO}^3\text{Na}.\text{SO}^4\text{Na}^2.\text{H}^2\text{O}$ — La darapskite des pampas du Chili s'obtient en dissolvant 250 grammes de sulfate de sodium cristallisé dans 500 centimètres cubes d'eau, en ajoutant 400 grammes d'azotate de sodium et laissant lentement refroidir la liqueur filtrée. Le sel est inaltérable à la température ordinaire : à 100° , il perd lentement son eau. Sa densité est 2,197. Prismes clinorhombiques allongés suivant la zone du prisme. Faces : $p, g^1, m, o^1, o^{2,3}, a^{1/2}$, avec les angles $ph^1 = 76^\circ 53'$, $mh^1 = 56^\circ$, $h^1a^{1/2} = 52^\circ 5'$.

IV. *Hydrargillite* $\text{Al}^3(\text{OH})^6$. — Les méthodes suivantes fournissent l'hydrate d'aluminium en cristaux plus nets que ceux obtenus antérieurement par MM. Bonsdorff, Becquerel et Ditte. On chauffe au bain-marie pendant quinze jours dans un flacon, une solution ammoniacale d'alumine, de façon que l'ammoniaque se dégage très lentement. Ou bien encore, ce qui donne de plus beaux cristaux, on précipite lentement, par l'acide carbonique, l'alumine d'une solution alcaline. La cristallisation commence au bout de huit à dix heures de traitement. Les cristaux ont pour densité 2,423; ils sont solubles à chaud dans l'acide chlorhydrique. Ce sont des prismes clinorhombiques brillants et limpides, tantôt allongés, tantôt très raccourcis, avec les faces p, m, h^1 , propriétés optiques des cristaux naturels.

L. BOURGEOIS.

Sur un azotate basique de magnésie ; Gaston DIDIER (*C. R.*, t. 122, p. 935). — Les azotates basiques anhydres de magnésie signalés jusqu'ici ont été préparés par la voie sèche en maintenant en fusion le sel neutre hydraté jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. La masse, reprise par l'eau, laissait un résidu d'azotate basique anhydre.

Chodnew a obtenu ainsi une poudre blanche amorphe ayant pour composition $3\text{MgO} \cdot \text{Az}^2\text{O}^5$. De son côté, M. Ditte, en opérant dans les mêmes conditions, mais en poussant la calcination jusqu'à l'apparition de vapeurs nitreuses, a constaté la formation de paillettes nacrées d'un nouveau sel basique $4\text{MgO} \cdot \text{Az}^2\text{O}^5$.

En recourant à la voie humide, d'après la méthode de M. Rousseau, qui consiste à chauffer les solutions très concentrées des azotates neutres en présence de la base correspondante, on peut obtenir un nouvel azotate basique hydraté. Mais il se présente certaines difficultés spéciales provenant, d'une part, de la tendance de la magnésie à se polymériser dès qu'on la chauffe au-dessus de 400° , ainsi que l'a montré M. Ditte, et, d'autre part, de la présence constante de quelques traces de carbonate dans la magnésie provenant de la calcination de l'hydrocarbonate.

On réussit à obtenir un produit pur dans les conditions suivantes. On fait dissoudre 200 grammes d'azotate neutre hydraté dans 150 centimètres cubes d'eau. On ajoute progressivement à cette solution, maintenue à 100° , 10 grammes de magnésie caustique préparée en calcinant plusieurs heures l'hydrocarbonate à une température comprise entre 350 et 400° .

Au début, la magnésie se dissout presque entièrement dans le liquide en laissant quelques flocons de carbonate. Vers la fin de l'expérience, on élève la température à 150° , puis on filtre le liquide sur une toile fine qui retient le carbonate et l'excès de magnésie.

La dissolution claire est enfermée dans des flacons bouchés où elle reste quelque temps en sursaturation. Après une période assez longue, qui peut varier de un à dix jours, on voit se former un précipité floconneux qui augmente lentement et finit par occuper presque tout le volume de la liqueur. La lenteur de ce phénomène rappelle la cristallisation bien connue du sulfate de chaux dans ses solutions sursaturées.

Quand tout le sel basique s'est déposé, on essore rapidement la masse à la trompe en opérant, autant que possible, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, puis on place le magma, bien égoutté, entre des doubles de papier buvard, que l'on comprime à la presse.

L'opération est renouvelée à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le sel basique ne cède plus rien au papier.

On obtient ainsi une masse blanche, formée par un feutrage de fines aiguilles microscopiques agissant sur la lumière polarisée. Ce nouvel azotate basique a pour formule $3\text{MgO} \cdot \text{Az}^3\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

L'eau froide le détruit rapidement. L'azotate basique de chaux, d'après MM. Rousseau et Tite, est dans le même cas, mais sa décomposition n'est pas complète, tandis que l'azotate basique de magnésium se résout totalement en magnésic hydratée et azotate neutre. L'alcool absolu lui-même exerce une action analogue.

P. ADAM.

Recherches thermiques sur les composés de l'uranium;
J. ALOY (*C. R.*, t. 122, p. 1544). — I. *Chaleurs de dissolution*. — Voici les résultats obtenus pour 1 molécule de sel dissoute dans 1,000 à 2,500 molécules d'eau et pour une température comprise entre 18 et 20° :

Sels d'uranyle hydratés.

		Moyennes.
		^{cal}
Azotate $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$	450 ^{gr}	—3,7
Sulfate $\text{SO}^4(\text{UO}^2) + 3\text{H}^2\text{O}$	422	+5,1
Chlorure $\text{UO}^2\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$	361	+6,05
Chromate $\text{CrO}^4(\text{UO}^2) + 5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$	487	—6,3
Acétate $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{UO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$	426	—4,3

Sels doubles hydratés.

Chlorure double d'uranyle et de potassium :		
$\text{UO}^2\text{Cl}^2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}^2\text{O}$	528	+2
Acétate double d'uranyle et d'ammoniaque :		
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{UO}^2 + \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{AzH}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$.	575	—3,8

Ces sels, quoique très solubles, ne se dissolvent qu'avec lenteur dans l'eau du calorimètre, même avec le secours de l'écraseur spécial. Les liqueurs demeurent longtemps troubles; par suite, les déterminations calorimétriques ont une longue durée et les corrections doivent y être effectuées avec beaucoup de soin.

La cause doit en être cherchée dans une certaine destruction des sels par l'action de l'eau, qui les décompose rapidement en sels basiques lentement solubles dans l'acide devenu libre. Toutefois, l'observation attentive du phénomène thermique ne permet pas d'isoler deux phases distinctes dans la dissolution.

II. *Chaleurs de formation des sels dissous*. — On a préparé l'hydrate $\text{UO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ soit par la méthode de Malaguti, soit par la

méthode de Berzélius. Quelle qu'ait été la méthode de préparation, les résultats thermiques ont été les mêmes.

Les mesures effectuées vers 19° ont donné les résultats suivants, rapportés à 2 molécules d'acide chlorhydrique ou à des quantités équivalentes des autres acides.

UO ³ .H ₂ O + acide chlorhydrique (2 mol. = 4 lit.).....	+8,4
+ acide bromhydrique (2 mol. = 4 lit.).....	+8,8
+ acide azotique (2 mol. = 4 lit.).....	+8,4
+ acide sulfurique (1 mol. = 4 lit.).....	+9,5
+ acide acétique (2 mol. = 4 lit.).....	+7,5

Ces nombres se rapprochent de ceux fournis par les hydrates ferrique et chromique.

P. ADAM.

Sur l'action d'une haute température sur quelques sulfures ;
A. MOURLLOT (*C. R.*, t. 123, p. 54). — I. *Sulfure de plomb*. — On a employé du sulfure de plomb amorphe.

Une première expérience a été faite avec le four électrique, petit modèle, de M. Moissan, alimenté par un courant de 35 volts et de 50 ampères ; après vingt minutes de chauffe environ, l'opération a été arrêtée. Le creuset renfermait une matière fondue dont la surface était hérissée de cristaux très nets et très brillants ; on rencontrait également ces cristaux sur les parois du creuset, ce qui indiquait nettement un phénomène de volatilisation. Ces cristaux cubiques sont très réguliers. Leur densité est 7,48. Leurs propriétés chimiques les identifient avec la galène.

Dans un autre essai, où la chauffe a duré quarante minutes, on a obtenu deux couches, l'une de plomb métallique, l'autre de sulfure de plomb à texture cristalline.

II. *Sulfure d'antimoine*. — Avec un courant de 35 volts et de 50 ampères, on a obtenu une couche inférieure d'antimoine pur ; la couche supérieure était de la stibine.

Avec des courants plus intenses, la désulfuration est complète.

III. *Sulfure de zinc*. — On a chauffé le sulfure de zinc amorphe, dans le tube en charbon d'un four électrique alimenté par un courant de 300 ampères et de 60 volts, pendant quelques minutes. Il y a volatilisation du sulfure sans traces de réduction. Il se produit des cristaux prismatiques hexagonaux, agissant fortement sur la lumière polarisée ; leur densité est de 3,98. Ces caractères physiques, ainsi que l'ensemble de ses propriétés chimiques, l'identifient avec la würtzite.

IV. *Sulfure de cadmium*. — On obtient de la greenoïkite.

V. *Sulfure d'aluminium*. — En chauffant au four électrique la stibine en excès avec de l'aluminium, on obtient de l'antimoine volatilisé et il reste un sulfure d'aluminium assez pur et fondu.

Le sulfure d'aluminium, préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, a été chauffé au four électrique avec un courant de 300 ampères et de 50 volts ; on observe la fusion sans volatilisation apparente ni réduction. La masse obtenue, fondue, présente une structure cristalline, ainsi que toutes les propriétés du sulfure d'aluminium Al^3S^3 .

P. ADAM.

Sur le vinyltriméthylène et l'éthylidéntriméthylène ; G. GUSTAVSON (*C. R.*, t. 123, p. 242). — En faisant réagir la poudre de zinc et l'alcool sur la tétrabromhydrine de la pentaérythrite $[C(CH^3Br)^4]$, on obtient le vinyltriméthylène, sorte de styrol de la série grasse.

La tétrabromhydrine a été préparée par la méthode de Tollens et Vigand, mais en ne prenant que 4 parties de tribromure de phosphore (au lieu de 8) pour 1 partie de pentaérythrite. On chauffe à 100° en tubes scellés pendant deux heures. On ouvre les tubes pour laisser sortir le gaz bromhydrique, puis on chauffe encore vingt heures à 150°. Le rendement est presque théorique.

Pour obtenir le vinyltriméthylène, on chauffe à 60-70° le mélange de tétrabromhydrine, de poudre de zinc et d'alcool faible.

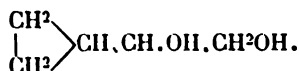
L'hydrocarbure C^5H^8 bout à 40°.

Densité à 0°, 0,7431.

Le brome s'unit avec l'hydrocarbure avec une énergie extrême, mais la réaction s'arrête quand la combinaison $C^5H^8Br^2$ est formée. C'est seulement quand on laisse la combinaison pendant quelques mois avec du brome à la lumière du soleil qu'on remarque que le brome s'unit davantage. Mais cette addition de brome est suivie toujours de la formation d'acide bromhydrique. Le bromure $C^5H^8Br^2$ bout à 185-190°. En chauffant ce bromure avec de l'eau et de l'oxyde de plomb en tubes scellés, suivant la méthode de M. Eltekoff, on obtient une aldéhyde qui, oxydée par l'oxyde d'argent, donne un sel $C^5H^7AzO^2$. Ces expériences montrent que le bromure contient un groupement $-CHBr-CH^3Br$.

Pour prouver que le carbure contient réellement une double liaison, on l'a oxydé par le permanganate (méthode de G. Wagner) et on a obtenu le *glycol* $C^5H^8(OH)^2$, bouillant à 206-207°, d'une densité 1,004 à 0°.

Oxydé, ce glycol se transforme en acide oxyglutarique. La constitution du glycol est donc



Le calcul de Brühl, fait sur l'indice de réfraction, montre également qu'il n'y a qu'une liaison double.

Le vinyltriméthylène se combine avec l'acide iodhydrique. L'alcool et l'éthyltriméthylène qui en dérivent ne sont pas encore étudiés complètement.

La potasse alcoolique, en agissant sur cet iodure, régénère un carbure C^3H^6 , mais non identique au carbure primitif. Ce nouveau carbure bout à $37^{\circ},5$; il a une densité à 0° de $0,7235$.

Il ne fixe que 2 atomes de brome.

On doit lui attribuer la constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$; c'est l'éthylidène-triméthylène.

Il donne, avec l'acide iodhydrique, un iodure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$, isomérique avec l'iodure qui dérive du vinyltriméthylène. L'eau décompose facilement cet iodure et engendre un alcool qui bout à $114-116^{\circ}$. L'étude de cet alcool, ainsi que celle des autres dérivés des hydrocarbures décrits ci-dessus, n'est pas encore terminée.

P. ADAM.

Dénaturation rationnelle de l'alcool ; Georges JACQUEMIN (*C. R.*, t. 122, p. 1502). — La question de l'emploi de l'alcool pour l'éclairage par incandescence agite en ce moment le monde des industriels et des agriculteurs. C'est qu'en effet une telle application sortirait l'industrie de l'alcool de la crise qui la ruine et rendrait toute sécurité à l'agriculture, qui lui fournit les matières premières indispensables.

Pour la réalisation de cette grande question, un nouveau procédé de dénaturation plus économique s'impose : il faut que le liquide dénaturant, d'un prix de revient inférieur, soit capable de rendre impossible pour la consommation l'usage de l'alcool et incapable de nuire aux emplois industriels divers auxquels peut être appliqué l'alcool dénaturé. Il faut que les produits ajoutés pour cette dénaturation ne puissent être enlevés par précipitation à l'aide d'aucun réactif, ni séparés par distillation fractionnée. En d'autres termes,

d'un alcool vraiment dénaturé on ne devra pouvoir régénérer de l'alcool pur et exempt de toute odeur par aucun procédé (1).

Il résulte des expériences de l'auteur que l'emploi, pour la dénaturation de l'alcool, des sulphydrates ou des sulfures de radicaux alcooliques, aldéhydiques, acétoniques ou phénoliques, soit seuls, soit mélangés avec d'autres substances dénaturantes, paraît donner d'excellents résultats.

Le produit qui paraît le plus convenable est l'*huile sulfurée indifférente de Zeise* (*Dict. de Würtz*, t. 4, p. 1327), qui s'obtient par distillation de dissolutions concentrées de sulfovinat de baryte et de sulfure de baryum. Cette huile (trihydrate de sulphydrate d'éthyle) n'est précipitée par aucun réactif. Le produit brut, mélangé d'un onzième de mercaptan, bout de 70 à 102° et réalise le caractère essentiel du dénaturant; il semble bien évident que l'addition de cette substance ne permettra plus à l'alcool de sortir pur par distillation fractionnée.

5 grammes d'huile sulfurée indifférente de Zeise suffisent pour dénaturer un hectolitre d'alcool à 90°. L'odeur est suffisamment infecte pour rendre l'alcool impossible pour la consommation. Elle n'est pas assez accentuée et désagréable à cette dose pour gêner son emploi comme éclairage dans des lampes à incandescence ménagères. Le prix de revient de cette dénaturation ne dépasserait pas quinze centimes par hectolitre d'alcool.

Ce nouveau dénaturant ne diminue en rien le pouvoir éclairant de l'alcool, et les traces impondérables d'acide sulfureux, qui peuvent résulter de la combustion d'un poids infinitésimal (une goutte par litre d'alcool) de ce corps sulfuré, ne peuvent nuire absolument en rien à cette application.

P. ADAM.

(1) Voir le travail de M. Cari-Mantrand (*Bull.*, t. 43, p. 751), qui montre qu'on peut facilement régénérer l'alcool pur après la dénaturation actuelle.

(N. de la R.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 184. — Cryoscopie de précision ; application aux solutions de chlorure de sodium ; par M. F.-M. RAOULT.

Je me propose de présenter ici, avec quelques détails, les résultats d'expériences fort soignées, que j'ai faites sur le point de congélation des solutions aqueuses de chlorure de sodium, l'enceinte étant, soit à la température de congélation, soit à quelques degrés au-dessous de ce point. Ce sera, je crois, la meilleure manière de répondre à la critique que M. Ponsot a faite de ma dernière note, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 20 juillet, et dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 octobre 1896.

Les expériences que je vais rapporter ont été faites, comme les précédentes (*Comptes rendus* du 8 juin 1896), avec le cryoscope à liquide volatil et à agitateur rotatif, que j'ai fait installer à demeure dans mon laboratoire, où plusieurs membres de l'Académie des Sciences l'ont vu fonctionner. Dans le but de produire un refroidissement plus rapide, le sulfure de carbone y a été remplacé par de l'éther. On refroidit cet éther en y faisant passer un courant d'air ; on le réchauffe en y faisant passer un courant d'éther à la température de la salle. Ces opérations se font mécaniquement, rapidement, sans répandre aucune odeur ; elles se règlent, à volonté, au moyen de vis de pression. On peut ainsi faire varier, à son gré, la température du réfrigérant et la fixer en un point quelconque, compris entre 15° au-dessous de zéro et la température ambiante, pendant des heures entières, à un dixième de degré près. Un épais revêtement de fourrures protège le réfrigérant contre les influences extérieures.

La lecture du thermomètre cryoscopique se fait au cathétomètre et au vernier, ce qui permet d'apprécier sûrement le millième de degré.

L'éprouvette cryoscopique renferme 120 centimètres cubes de dissolution, et la vitesse de rotation de l'agitateur est de cinq tours par seconde. Dans ces conditions, la température *convergente* (c'est-à-dire la température à laquelle se fixe le liquide régulièrement agité de l'éprouvette, lorsque le réfrigérant est maintenu à température constante) est supérieure de $0^{\circ},25$ à celle du réfrigérant. Cette différence provient de la chaleur dégagée par l'agitation. Grâce aux moyens employés pour boucher et protéger la partie supérieure de l'éprouvette cryoscopique, une variation de 5° dans la température de l'air est sans influence appréciable sur la température convergente.

Comme MM. Nernst et Abegg l'ont trouvé en 1894 (*Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*) et comme je l'ai démontré moi-même (*Comptes rendus* du 8 juin 1896), la température *apparente* de congélation est identique à la température *réelle* de congélation, quand la température convergente se confond avec le point de congélation. Alors, en effet, la vitesse de refroidissement v_1 de l'éprouvette cryoscopique est nulle et, par conséquent, le terme correctif de Nernst et Abegg est également nul.

Le tableau suivant donne la moyenne des résultats de plusieurs séries d'expériences, faites sur des solutions de chlorure de sodium, en fixant la température convergente, soit à la température de congélation, soit à $3^{\circ},5$ au-dessous, *toutes choses égales d'ailleurs* (c'est-à-dire avec une surfusion de $0^{\circ},5$ et une vitesse d'agitation de cinq tours par seconde).

La première colonne indique les poids P de chlorure de sodium dissous dans 100 grammes d'eau.

La deuxième colonne donne les abaissements *apparents* C_1 du point de congélation, correspondant au cas où la température convergente est à $3^{\circ},5$ au-dessous du point de congélation.

La troisième colonne renferme les abaissements *réels* C_0 du point de congélation, correspondant au cas où la température convergente se confond avec le point de congélation.

La quatrième colonne donne les différences $C_1 - C_0$ des abaissements apparents et réels.

La cinquième colonne renferme les valeurs des produits $C_0 \times 0,002$, obtenus en multipliant les abaissements réels C_0 par le coefficient 0,002.

P.	C ₁ .	C ₀ .	C ₁ - C ₀ .	C ₀ × 0.002.
°	°	°	°	°
5,850	3,4435	3,4381	0,0054	0,0068
2,859	1,6890	1,6839	0,0041	0,0034
1,400	0,8266	0,8267	0,0019	0,0017
0,690	0,4132	0,4111	0,0021	0,0008
0,311	0,2107	0,2083	0,0014	0,0004
0,176	0,1113	0,1111	0,0002	0,0001

Les différences entre les valeurs contenues dans la quatrième et la cinquième colonne n'excèdent guère 0°,001. On est donc en droit de les attribuer à des erreurs d'observation, et l'on peut écrire

$$C_1 - C_0 = C_0 \times 0,002 \quad \text{ou} \quad C_1 = C_0(1 + 0,002).$$

L'expression générale

$$C_1 = C_0(1 + q),$$

(dans laquelle q est une constante toujours très faible), que j'ai établie dans ma dernière communication par une autre méthode expérimentale, et que M. Ponsot a contestée, se trouve ainsi directement vérifiée pour les solutions de chlorure de sodium, à environ un millième de degré près. Les conclusions que j'en ai tirées sont donc légitimées avec le même degré d'approximation.

D'après cette formule, la température qu'on trouve pour la congélation de l'eau pure, par le même procédé, doit être indépendante de la température de l'enceinte. C'est, en effet, ce qu'on observe toujours avec mon appareil, pourvu qu'on évite la formation d'un étui de glace.

A l'aide des résultats expérimentaux contenus dans le tableau précédent, j'ai calculé les valeurs des abaisséments moléculaires apparents $\left(\frac{C_1}{P} \times 58,5\right)$ et des abaisséments réels $\left(\frac{C_0}{P} \times 58,5\right)$ des mêmes solutions de chlorure de sodium. Le tableau ci-après résume les résultats obtenus :

P.	$\frac{C_1}{P} \times 58,5.$	$\frac{C_2}{P} \times 58,5.$
RT		
5,850	34,435	34,381
2,859	34,536	34,453
1,400	34,619	34,540
0,690	35,023	34,853
0,341	36,128	35,905
0,176	36,961	36,927
Limite.....	37,88	38,05

Si l'on inscrit ces résultats sur un papier quadrillé, en prenant les abaissements du point de congélation pour abscisses et les abaissements moléculaires pour ordonnées, on trouve que les courbes des abaissements moléculaires apparents et réels sont fort rapprochées l'une de l'autre. Elles sont tout à fait semblables et, après prolongement, elles viennent couper l'axe des ordonnées sensiblement en un même point, qui correspond à l'abaissement moléculaire limite.

Ces expériences sur le chlorure de sodium vérifient donc complètement la conclusion suivante, que j'ai énoncée dans ma dernière communication (*loc. cit.*): « ... sous les conditions indiquées, l'influence de la température de l'enceinte n'altère en rien les lois relatives aux abaissements des points de congélation des solutions inégalement concentrées d'un même corps. »

Les abaissements moléculaires réels, indiqués dans le tableau précédent, se rapportent au cas où la surfusion est égale à 0°,5. Ils ne sont donc pas encore absolument corrects ; mais il est possible de les ramener, par le calcul, au cas où la concentration n'est pas altérée par la congélation. Il suffit pour cela (comme je m'en suis assuré par des expériences spéciales) de les multiplier par $1 - \frac{0,5}{80}$ ou 0,994 ; du moins quand les abaissements sont inférieurs à 1°. On trouve ainsi que l'abaissement moléculaire *limite* des solutions de chlorure de sodium est, toute correction faite, égal à 37,82. On peut remarquer que ce nombre se confond avec celui qu'exigerait une ionisation complète.

On voit, d'autre part, que la courbe des abaissements moléculaires du chlorure de sodium se relève rapidement, dès que l'abaissement du point de congélation descend au-dessous de 0°,5, comme je l'ai reconnu le premier en 1885, par la méthode usuelle,

et comme tous les observateurs (sauf M. Ponsot) l'ont constaté depuis lors, par des méthodes diverses.

Quant à la divergence des résultats de M. Ponsot, elle s'explique par ce fait que, dans son appareil, l'agitation du liquide en expérience est insuffisante, surtout dans le sens vertical, ce qui peut causer de graves erreurs.

En présence de ces faits précis et concluants, les critiques dont ma dernière communication a été l'objet paraîtront, sans doute, mal fondées.

**N° 185. — Isomérisie de position et pouvoir rotatoire ;
par M. Ph.-A. GUYE.**

Dans une récente publication, MM. Frankland et Wharton (1) ont étudié les propriétés des éthers méthyliques et éthyliques des acides toluyltartriques ortho, méta et para. En rapprochant leurs résultats de ceux obtenus par M. Walden (2), auquel on doit des observations polarimétriques relatives à l'ortho et au paradioluide de l'acide malique, ces savants arrivent à la conclusion que les dérivés de la série para sont plus actifs que les dérivés méta, et ceux-ci moins actifs que les composés ortho. Ils font, en outre, remarquer que ces résultats sont d'accord avec la théorie du produit d'asymétrie.

Je désirerais présenter, à propos de cet intéressant travail, les quelques observations suivantes :

I. — Les résultats expérimentaux obtenus par MM. Frankland et Wharton sont confirmés et complétés par des observations antérieures dont il n'est pas fait mention dans le mémoire de ces deux savants et que je crois bien faire de rappeler.

En 1894, MM. Goldschmidt et Freund (3) ont étudié une série d'éthers amyliques dérivés des acides carbamiques et ont obtenu les résultats suivants :

	$[\alpha]_D^{20}$
Phénylcarbamate d'amyle.....	+4.19
o.-Tolylcarbamate d'amyle	+2.66
m.-Tolylcarbamate d'amyle	+3.85
p.-Tolylcarbamate d'amyle	+4.47

Ces observations ont été effectuées sur des dissolutions chloro-

(1) FRANKLAND et WHARTON, *Journ. chem. Soc.*, 1891, t. 69, p. 1309.

(2) WALDEN, *Zeit. phys. Ch.*, 1895, t. 17, p. 261.

(3) GOLDSCHMIDT et FREUND, *ibid.*, 1894, t. 14, p. 394.

formiques de même concentration ; elles sont donc comparables entre elles.

D'autre part, M^{lre} Welt (1) a effectué des recherches sur un groupe d'éthers amyliques oxydés qui, étudiés à l'état liquide, ont fourni les nombres suivants :

	$[\alpha]_D$.
Oxyde de phénylamyle	+4.01
— d' <i>o.</i> -crésylamyle.....	+3.86
— de <i>m.</i> -crésylamyle.....	+3.93
— de <i>p.</i> -crésylamyle.....	+4.26

A la même époque, M. Chavanne et moi, nous obtenions pour une autre série d'éthers amyliques les résultats suivants :

	$[\alpha]_D$.
Benzoate d'amyle.....	+4.96
<i>o.</i> -Toluato d'amyle.....	+4.55
<i>p.</i> -Toluato d'amyle.....	+5.20

Enfin, M. Rawitzer (2) a déterminé les pouvoirs rotatoires de l'anilide et des trois toluides de l'acide β -méthyladipique ; voici les résultats obtenus au moyen de dissolution dans l'acide acétique :

	Concentration.	$[\alpha]_D$.
Anilide	1.76	+25.9
Orthotoluide.....	0.35	+58.2
Métatoluide.....	1.52	+11.0
Paratoluide.....	1.57	+35.9

Les mesures relatives au dérivé ortho doivent sans doute être laissées de côté, la concentration n'étant pas comparable à celle des autres observations.

Pour compléter ce résumé, je réunis dans un dernier tableau les dernières observations faites par MM. Frankland et Wharton sur les éthers éthyliques liquides, en regard d'une mesure effectuée dans mon laboratoire sur le dibenzoyltartrate d'éthyle (3), obtenu à l'état cristallisé et dont le pouvoir rotatoire a été déterminé sur le corps surfondu.

	$[\alpha]_D$.	$[\alpha]_D$.
Dibenzoyltartrate d'éthyle.....	—56,5 à 20°	"
<i>o.</i> -Ditolyltartrate d'éthyle.....	—60,37 à 11	—54,73 à 100°
<i>m.</i> -Ditolyltartrate d'éthyle.....	—69,31 à 20,5	—63.74 —
<i>p.</i> -Ditolyltartrate d'éthyle.....	"	—69.50 —

(1) WELT, *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 7, p. 142; 1895.

(2) RAWITZER, *Thèse*, Zurich, p. 25; 1893.

(3) GUYE et FAYOLLAT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 202; 1895.

De l'ensemble de ces données, on peut donc tirer les conclusions suivantes :

1° Les dérivés para sont en général plus actifs (en valeur absolue) que leurs isomères méta, et ceux ci plus actifs aussi que leurs isomères ortho ; c'est la conclusion énoncée par MM. Frankland et Wharton ;

2° L'introduction du groupe méthyle dans le noyau benzénique d'un corps actif augmente ou diminue le pouvoir rotatoire suivant la position de ce groupe méthyle par rapport à la première chaîne substituée, et suivant les groupes de corps actifs considérés ; cette conclusion résulte de la comparaison des observations relatives aux dérivés tolylés avec le dérivé phénylé correspondant.

II. — MM. Frankland et Wharton considèrent la première conclusion ci-dessus comme une confirmation de l'influence exercée sur le pouvoir rotatoire par les masses des groupes qui saturent le carbone asymétrique ; il est, en effet, évident que si l'on prend pour centre de gravité du benzène, le centre de figure d'un hexagone régulier, le centre du groupement tolyle sera d'autant plus éloigné du centre de figure du carbone asymétrique que le groupe méthyle sera plus éloigné du groupe carboxyle. Il semble donc que le dérivé méta sera plus actif que le dérivé ortho, et le corps para plus actif à son tour que le composé méta.

Bien que cette conclusion semble vérifiée par les faits, elle doit être l'objet de deux réserves :

1° Les séries de corps actifs caractérisées par un seul groupe variable (séries homologues), sont tantôt à pouvoirs rotatoires croissants, tantôt à pouvoirs rotatoires décroissants, en raison de la forme même de la courbe qui représente les variations du produit d'asymétrie (1). Il se pourrait donc que l'on rencontre des groupes de corps actifs chez lesquels les pouvoirs rotatoires des isomères ortho, méta et para seraient décroissants ;

2° Si l'on compare, dans chaque série, le corps phénylé, d'une part, et les corps méthylphénylés, d'autre part, il est évident que le pouvoir rotatoire du premier devrait être ou inférieur ou supérieur (en valeur absolue) à celui des trois isomères méthylphénylés ; en effet, le centre de gravité du groupement *phényle* sera toujours plus rapproché du centre de figure du carbone asymétrique que celui des groupes *tolyle*. Or, l'expérience démontre que seuls les éthers du groupe tartrique satisfont à cette condition ; chez les trois autres groupes d'éthers (carbamates, éthers oxydes

(1) GUYE et CHAVANNE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 177.

et éthers sels amyliques), le pouvoir rotatoire du corps phénylé prend une valeur intermédiaire entre celles qui caractérisent les dérivés tolylés correspondants. Il en résulte que les considérations de masses et de bras de levier ne déterminent pas à elles seules le caractère optique d'un corps actif, mais qu'il faut encore faire intervenir dans cette évaluation, soit une action spécifique propre à chaque groupe, soit les attractions ou répulsions qui s'exercent entre les masses des divers groupements et modifient leurs positions relatives (1).

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève.)

N° 186. — Caractérisation et extraction des acides citrique et malique au moyen de la quinine et de la cinchonine ; par M. L. LINDET.

Les réactions qui permettent de différencier les acides végétaux sont peu nombreuses, souvent d'un emploi incertain, et si l'on peut, grâce à l'insolubilité de son sel de potassium dans le mélange d'alcool et d'éther, caractériser l'acide tartrique, on se trouve plus embarrassé quand il s'agit d'isoler les autres acides, et notamment les acides citrique et malique, dont la présence est si fréquente dans les tissus végétaux. En étudiant les combinaisons de ces acides avec la quinine et la cinchonine, j'ai constaté que les sels qui en résultent et spécialement les sels acides présentent dans l'alcool méthylique des différences de solubilité telles qu'il est facile de distinguer l'acide citrique et l'acide malique et de les extraire des jus végétaux.

I. — L'alcool méthylique froid, à 95° G.-L., ne dissout que 0,3 0/0 de citrate acide de quinine ; en sorte que si l'on ajoute, à une solution méthylique à 2 ou 2,5 0/0 d'acide citrique, de la quinine, celle-ci se solubilise tout d'abord pour donner ensuite naissance, surtout sous l'influence de l'agitation, à un volumineux précipité cristallin de citrate acide, dont le poids peut s'élever jusqu'à 93 0/0 de la quantité théorique. Un excès de quinine, par rapport à la composition du sel acide, redissout le précipité ; puis, à la longue, on voit du citrate neutre cristalliser ; la solubilité de celui-ci est supérieure à celle du citrate acide et s'élève à 3,3 0/0.

Dans des conditions identiques, le malate acide de quinine (solubilité dans l'alcool méthylique froid, à 95° G.-L., 8,2 0/0) et le ma-

(1) GUYE et CHAVANNE, *loc. cit.*, p. 191 et 195.

late neutre (solubilité, 8,0 0/0) restent dissous. La présence de l'acide malique gêne un peu la précipitation du citrate acide de quinine, et quand, dans un mélange des deux acides, la quantité d'acide malique représente 25, 50, 100 et 200 0/0 de la quantité d'acide citrique, le poids de citrate acide de quinine obtenu n'est plus que les 99, 97, 94, 83 0/0 du citrate que l'on obtiendrait dans une liqueur dépourvue d'acide malique.

Dans les mêmes conditions, l'oxalate acide de quinine (solubilité, 9,2 0/0) et l'oxalate neutre (solubilité, 8,2 0/0) restent également en solution; mais l'acide oxalique augmente, dans des proportions plus fortes que ne le fait l'acide malique, la solubilité du citrate de quinine.

Le précipité de citrate de quinine peut être confondu avec le tartrate acide de quinine (solubilité, 2,4 0/0) et le succinate acide (solubilité, 1,2 0/0).

II. — La cinchonine, dissoute dans l'alcool méthylique, précipite l'acide malique dans des conditions identiques à celles où la quinine précipite l'acide citrique. Cependant, la solubilité du malate acide de cinchonine dans l'alcool méthylique à 95° G.-L., et à froid, qui est de 2,5 0/0, est supérieure à celle du citrate de quinine; mais les autres sels de cinchonine sont tellement solubles que la précipitation signalée plus haut peut être considérée comme caractéristique de l'acide malique. Le tartrate acide de cinchonine, en effet, est soluble à 20,6 0/0; le citrate acide, l'oxalate acide, le succinate acide ne cristallisent que quand leur solution est amenée à l'état sirupeux. Les acides tartrique, citrique, oxalique, succinique, en mélange avec l'acide malique, augmentent d'une façon notable la solubilité du malate de cinchonine dans l'alcool méthylique; c'est ainsi que de l'acide citrique, ajouté à de l'acide malique dans la proportion de 20, 50, 100 0/0, empêche le dixième, la moitié et même la totalité de l'acide malique de cristalliser à l'état de sel de cinchonine.

III. — Pour appliquer à l'extraction des acides d'un jus végétal les réactions qui précèdent, il faut tout d'abord l'évaporer dans le vide et le reprendre par l'alcool méthylique aussi concentré que possible. Si le jus renferme du bitartrate de potassium et de l'acide tartrique libre, on doit au préalable le traiter par l'alcool et l'éther, pour séparer le tartre, et précipiter dans cette même liqueur éthéro-alcoolique par une addition ménagée de potasse, l'acide tartrique à l'état de bitartrate. Pour éliminer ensuite l'excès de potasse, on précipite tous les acides par le sous-acétate de plomb, et on les remet en liberté par l'hydrogène sulfuré; c'est de cette façon

d'ailleurs qu'il convient d'opérer quand les jus renferment une quantité excessive de sucres ou de matières étrangères.

Quand le jus renferme en même temps que les acides que l'on veut extraire, du tannin, il y a lieu d'éliminer celui-ci en l'absorbant au moyen d'une matière animale, la corde à violons par exemple, dont M. Aimé Girard a proposé l'emploi; le tannin en effet précipite immédiatement par l'addition de quinine ou de cinchonine.

Les acides, concentrés, étant dissous dans l'alcool méthylique, on prend un volume connu du liquide, qu'on étend d'alcool méthylique, de façon que la solution soit à 2,5 0/0 environ d'acide, et l'on ajoute au liquide des quantités croissantes de quinine en poudre, jusqu'à ce que celui-ci, après quelque temps d'agitation, se prenne en une masse cristalline. La quantité de quinine ajoutée ne doit pas dépasser 160 à 170 0/0 de l'acide citrique supposé dans la liqueur. Il faut éviter, en effet, d'ajouter un excès de quinine qui redissoudrait, momentanément du moins, le citrate acide et formerait du citrate neutre plus soluble. Quand les proportions de quinine qu'il convient d'ajouter ont été ainsi déterminées, on traite le reste du liquide par la quantité de quinine que le calcul démontre nécessaire. On filtre après vingt-quatre heures de repos, en pressant le précipité qui retient toujours une grande quantité d'eaux-mères. et l'on recommence sur les eaux-mères la même opération.

Si le liquide n'a pas précipité dans ces conditions, c'est-à-dire s'il ne renferme pas d'acide citrique, on y recherche l'acide malique en ajoutant encore, dans une partie de la liqueur méthylique, la plus concentrée possible, des quantités croissantes de cinchonine, dont la dose maxima doit être fixée à 140-150 0/0 de la quantité d'acide malique estimé.

Dans le cas où les deux acides coexistent, on peut, quand les liqueurs ne précipitent plus par la quinine, ajouter la cinchonine, dont l'action n'est pas gênée par la quinine en excès.

Il est facile de retirer des sels de quinine et de cinchonine obtenus les acides correspondants; il suffit d'ajouter, à la solution aqueuse de ces sels, de l'ammoniaque, de filtrer pour séparer l'alcaloïde, de précipiter la liqueur par le sous-acétate de plomb, pour décomposer ensuite le précipité par l'hydrogène sulfuré. On peut également insolubiliser l'acide et la base par la baryte, épuiser le précipité séché par l'alcool et décomposer le sel de baryte par l'acide sulfurique.

C'est en employant ces méthodes que j'ai pu extraire l'acide citrique contenu dans les citrons, dans les groseilles, dans les

fraises, dans les framboises, dans les tomates, extraire également l'acide malique, contenu dans les cerises et dans les raisins.

N° 187. — Dosage de l'amidon dans les graines des céréales ;
par **M. L. LINDET.**

Les divers procédés, qui ont été proposés pour doser l'amidon dans les graines de céréales, ne tiennent pas compte de la présence dans ces graines, des hydrates de carbone, et spécialement des sucres, qui sont hydrolysés par les réactions mêmes qui saccharifient l'amidon. L'épuisement des sucres au moyen de l'eau, offre l'inconvénient de mettre en jeu les diastases que les graines renferment, même quand elles ne sont pas germées. L'alcool, agissant sur les graines concassées, immobilise bien les diastases, mais il ne dissout pas les gommés (gomme de Lintner, galactine de Müntz, lévuline de Tanret).

Je me suis proposé de mettre l'amidon en liberté, et me basant sur l'observation de M. Aimé Girard, que dans un grain, les globules d'amidon sont entourés d'un réseau compact de gluten, j'ai employé une solution de pepsine chlorhydrique qui dissout celui-ci. Dans ces conditions, le grain se désagrège, et il est alors facile d'extraire, par malaxage et tamisage, l'amidon qu'il contenait. Cet amidon peut être ensuite dosé, soit par pesée directe, soit par tout autre procédé basé sur la saccharification.

Mais l'opération ne peut réussir que si l'on observe certaines conditions qui résultent des propriétés mêmes des corps mis en présence. A la température de 40-50°, qui est favorable à la digestion pepsinique du gluten, la diastase des grains peut dissoudre une certaine quantité d'amidon ; j'ai profité de ce fait que cette diastase est plus sensible que la pepsine à l'action de l'acide chlorhydrique, et j'ai vérifié qu'une solution de pepsine, renfermant 1^{cc},5 0/0 d'acide chlorhydrique, arrête à 40-50° l'action des diastases, tout en restant suffisamment active pour digérer le gluten. D'autre part, j'ai vérifié que cette solution à 1,5 0/0 HCl ne saccharifie pas, dans les conditions de l'expérience, l'amidon cru.

Les grains, pris sous un poids d'environ 10 grammes, sont concassés, placés dans une fiole conique et recouverts d'une solution renfermant 1^{cc},5 HCl 0/0 et 2 0/0 de pepsine (en paillettes), et abandonnés pendant douze ou vingt-quatre heures à la température de 40-50°. Il est nécessaire d'agiter de temps à autre les fioles, de façon à renouveler les surfaces de contact. Le contenu du vase est ensuite jeté sur une soie de bluterie (n° 80-100) ; la soie est repliée

sur elle-même sous forme de nouet, et le nouet trituré à plusieurs reprises dans une capsule pleine d'eau, en renouvelant l'eau, jusqu'à ce que le nouet ne laisse plus échapper d'amidon. Les eaux amy lacées sont réunies, additionnées d'aldéhyde formique ou de bichlorure de mercure, de façon à éviter l'action des amylobacter, et l'amidon est recueilli sur un filtre taré. La filtration est longue, surtout quand la graine renferme de grandes quantités de gomm es. On peut l'activer en ajoutant dans le filtre une quantité pesée de pierre ponce lavée et calcinée. Le filtre est ensuite desséché à 50°, puis à 105°.

Ce procédé a été essayé sur des blés, des avoines, des orges, et m'a donné de bons résultats. Il m'a permis de doser exactement l'amidon dans des malts d'orge, qui contiennent toujours une forte proportion de matières sucrées.

N° 188. — Sur l'emploi des aldéhydes et des acétones en présence du sulfite de soude, dans le développement de l'image latente photographique; par MM. LUMIÈRE frères et SEYEWETZ.

En ajoutant de la formaldéhyde à un développateur organique, Schwartz et Merklin (1) remarquèrent que ce réactif augmente notablement le pouvoir réducteur du révélateur. Plus récemment, Helheim (2), utilisant l'aldéhyde formique dans un révélateur à l'acide pyrogallique dans le but de tanner la couche gélatinée des préparations sensibles, confirma les observations de Schwartz et Merklin, mais, pas plus que ces auteurs, ne rechercha la cause de ce phénomène.

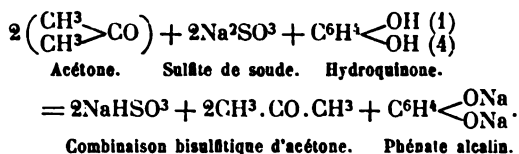
Nous avons constaté que la formaldéhyde n'est pas le seul agent qui intervient dans cette réaction, mais que la présence du sulfite de soude est indispensable pour que l'augmentation du pouvoir réducteur se manifeste. En outre, tout autre corps à réaction alcaline comparable à celle du sulfite de soude, comme l'acétate, le phosphate neutre de soude, ne peuvent être substitués à ce premier corps. Par contre, la plupart des aldéhydes ou acétones donnent lieu au même phénomène que la formaldéhyde.

Non seulement ces corps, (aldéhyde ou acétone et sulfite de soude) sont susceptibles d'accélérer le développement, mais ils permettent de révéler l'image latente en utilisant des révélateurs à fonction phénolique en solution aqueuse sans addition d'alcali.

(1) *Photograph. Archiv*, 1893, p. 124.

(2) *Der Amateur Photograph*. Dusseldorf, 1896.

Nous avons cherché à expliquer le mécanisme de cette réaction. Nous avons pensé que la façon la plus vraisemblable de concevoir le phénomène était de supposer que le phénol formait un phénate alcalin avec une partie de l'alcali du sulfite, ce dernier transformé alors en bisulfite donnait avec l'acétone ou l'aldéhyde une combinaison bisulfitique. Cette réaction ne peut avoir évidemment lieu que si l'on met en présence en même temps le phénol et le sulfite, car nous avons vérifié, ce qui du reste est connu depuis fort longtemps, que le sulfite de soude ne forme aucune combinaison avec les aldéhydes ou les acétones. La réaction peut être représentée avec l'hydroquinone par l'équation suivante :



C'est donc, selon toutes probabilités, cette libération d'alcali qui permet au composé phénolique d'exercer son pouvoir développeur.

Afin de démontrer l'exactitude de cette réaction, nous avons essayé d'une part d'isoler la combinaison bisulfitique, d'autre part de prouver que le phénol passe bien à l'état de sel alcalin et ne peut plus être extrait par l'éther.

Notre première tentative a échoué et il ne nous a pas été possible d'isoler de combinaison bisulfitique quelles que soient les conditions favorables où nous nous soyons placés (refroidissement, chauffage, évaporation spontanée à l'air). Il est fort probable que cette réaction, étant limitée par la réaction inverse, n'est que partielle, et la petite quantité de combinaison bisulfitique diluée d'une grande quantité de sulfite neutre, est très difficile à séparer de cette dernière. Pourtant, en évaporant à sec dans le vide un mélange de sulfite neutre de soude, d'acétone et d'hydroquinone ou d'acide pyrogallique, nous avons pu en faisant bouillir les cristaux parfaitement desséchés, avec un excès d'alcali, constater le dégagement d'une petite quantité d'acétone, tandis qu'on a obtenu un résultat négatif dans une expérience faite avec le sulfite seul et l'acétone, ce qui paraît donc montrer que le phénol intervient dans la réaction et que le composé aldéhydique ou acétonique est retenu dans une combinaison.

On trouve une autre confirmation de ce résultat dans le fait que la quantité de phénol que l'on peut extraire à l'éther dans la solu-

tion aqueuse renfermant le sulfite est plus faible lorsque la liqueur a été additionnée d'acétone que si elle n'en contient pas, ce qui paraît prouver qu'une partie du phénol est probablement retenue à l'état de sel alcalin. On a vérifié d'autre part que la même quantité d'acétone dans une solution aqueuse n'avait aucune influence sur la solubilité du phénol dans l'éther.

On a fait les solutions suivantes :

<i>a</i> Hydroquinone.....	3 ^{gr}
Sulfite de soude.....	8
Eau	125
<i>a'</i> Hydroquinone.....	3
Sulfite de soude.....	8
Acétone.....	3 ^{cc}
Eau	125
<i>b</i> Acide pyrogallique.....	2,5
Sulfite de soude.....	8
Eau	125
<i>b'</i> Acide pyrogallique.....	2,5
Sulfite de soude.....	8
Acétone.....	3 ^{cc}
Eau	125
<i>c</i> Acide pyrogallique.....	2,5
Acétone.....	3 ^{cc}
Eau	125

Toutes ses solutions sont épuisées par les mêmes volumes d'éther dans des conditions absolument comparables.

Voici les quantités respectives de phénol qui ont été extraites :

<i>a</i>	2,2 ^{gr}	hydroquinone
<i>a'</i>	2	—
<i>b</i>	1,05	Acide pyrogallique
<i>b'</i>	0,8	—
<i>c</i>	1,05	—
Témoin		

D'après ces résultats, il ressort donc qu'en présence de l'acétone une partie du phénol est retenue.

Afin de prouver que la libération de l'alcali par formation d'une combinaison bisulfite est possible, nous avons fait les trois solutions suivantes :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Hydroquinone.....	3 ^{gr}	3 ^{gr}	3 ^{gr}	3 ^{gr}
Eau.....	125	125	125	125
Sulfite de soude.....	7	7	7	7
Bisulfite-acétone.....	1	1	»	»
Carbonate de soude.....	0,37	»	0,37	»

0^{gr},37 est la quantité de carbonate de soude que libérerait la formation de 1 gramme de bisulfite acétone.

En essayant de développer comparativement avec ces quatre solutions nous avons obtenu les résultats suivants :

N° 1. — Développe excessivement lentement, image visible après dix minutes.

N° 2. — Ne développe pas, rien après dix minutes.

N° 3. — Développe assez lentement, image visible après quatre minutes.

N° 4. — Ne développe pas, rien après dix minutes.

Il résulte de ces expériences que la petite quantité d'alcali qui a été ajoutée dans l'expérience n° 1 a bien été absorbée en partie par le phénol puisque le développement se produit. Il est possible que la différence des résultats obtenus avec les expériences n° 1 et n° 3 soit due à la présence du bisulfite qui est un retardateur, l'alcali pouvant en outre se porter partie sur le phénol, partie sur le bisulfite.

En résumé, nous ne pouvons pas affirmer d'une façon absolue que les phénomènes qui se produisent quand on met en présence du sulfite de soude, un développateur à fonction phénolique et une aldéhyde ou une acétone ont lieu d'une façon intégrale d'après l'équation que nous avons donnée plus haut, car il ne nous a pas été possible d'isoler la combinaison bisulfitique.

Néanmoins, il est fort probable, d'après les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, que cette réaction a lieu au moins en partie comme nous l'avons indiqué, étant limitée par la réaction inverse et qu'elle se continue au fur et à mesure de la destruction du phénol dans le développement.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons entrepris une série d'expériences dans le but de déterminer la valeur pratique, au point de vue du développement, des aldéhydes et des acétones en présence du sulfite de soude et de leur utilisation comme succédanés

des alcalis. Nous avons d'abord comparé l'action de ces réactifs employés en quantités comparables avec les divers révélateurs.

On a fait les solutions suivantes :

<i>a</i> Hydroquinone.....	2,3 ^{gr}
Eau.....	125
Sulfite anhydre.....	7
Acétone.....	3 ^{cc}
<i>b</i> Acide pyrogallique.....	2,2
Eau.....	125
Sulfite anhydre.....	7
Acétone.....	3 ^{cc}
<i>c</i> Paramidophénol.....	2,8
Eau.....	125
Sulfite anhydre.....	7
Acétone.....	3 ^{cc}
<i>d</i> Paraphénylène diamine.....	2,8
Eau.....	125
Sulfite anhydre.....	7
Acétone.....	3 ^{cc}
<i>e</i> Eau.....	125
Sulfite anhydre.....	7
Acétone.....	3 ^{cc}

Des clichés ont été développés comparativement en même temps dans ces diverses solutions. On a obtenu les résultats suivants :

a) Développement lent. Cliché monte lentement mais régulièrement.

b) Développement rapide. Cliché monte aussi rapidement qu'avec carbonate alcalin.

c) Développement assez rapide. Cliché monte assez régulièrement mais une partie seulement de la base est dissoute.

d) Développement lent. Cliché monte très peu. Sans acétone, le développement a également lieu, mais un peu moins rapide.

e) Rien.

Il résulte de ces expériences que c'est l'acide pyrogallique qui paraît donner les résultats les plus avantageux dans ces conditions.

Nous avons pour l'un de ces corps, l'hydroquinone, déterminé les proportions relatives d'acétone et de sulfite de soude à employer pour obtenir le maximum de pouvoir réducteur.

En faisant varier méthodiquement les proportions relatives d'acétone et de sulfite nous avons reconnu, que toutes conditions égales d'ailleurs, la quantité de sulfite ne faisait pas varier beaucoup le

pouvoir réducteur, c'est surtout l'acétone dont la proportion croissante augmente peu à peu le pouvoir réducteur. Il y a pourtant des limites qu'il ne faut pas dépasser, sans quoi le pouvoir réducteur décroît.

Voici pour une solution d'hydroquinone à 3 0/0 les proportions relatives de sulfite et d'acétone qui donnent les meilleurs résultats pour le développement :

Eau.....	100 ^{gr}
Hydroquinone.....	3
Sulfite de soude.....	10
Acétone.....	10 ^{cc}

On obtient, dans ces conditions, un développeur donnant des images aussi vigoureuses qu'avec les carbonates alcalins.

Nous nous proposons d'étudier ce mode de développement avec les divers développeurs et de fixer les formules de développement les plus favorables.

Nous nous proposons, en outre, de comparer les principales aldéhydes ou acétone à l'acétone ordinaire et d'étudier leur action dans les divers révélateurs.

N° 189. — Sur la réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide ; par M. Léon LEFÈVRE.

Dans une note récente (*Bull.*, 1896, p. 723), M. Cazeneuve me met en cause en me citant *seul* parmi les auteurs qui avancent que la fuchsine et son dérivé sulfonique (fuchsine S) se comportent de la même façon à l'égard des réactifs.

Je crains que M. Cazeneuve n'ait mal lu ou mal compris. Il suffit, en effet, de jeter un coup d'œil sur la suite du paragraphe dont M. Cazeneuve cite les premiers mots seulement (1) pour comprendre clairement ce que j'ai voulu dire. Deux corps différents dans leur composition, comme la fuchsine et son dérivé sulfonique, ne sauraient se comporter, envers les réactifs, d'une façon *identique* comme l'écrit M. Cazeneuve, bien que ce mot ne soit pas dans mon texte. Mais leurs propriétés, si elles ne sont pas identiques, sont voisines. Je n'ai jamais non plus prétendu qu'aucun caractère ne différencie ces corps ; tous ceux qui manient les couleurs savent, comme moi, que la fuchsine acide n'est colorée qu'en présence d'acide, tandis que la fuchsine est décolorée par un excès d'acide.

(1) LÉON LEFÈVRE, *Traité des matières colorantes*, p. 1065, § 4.

Jusqu'à présent, il ne s'agit que de l'interprétation d'un texte, mais où la chose devient plus intéressante, c'est quand M. Cazeneuve prétend que la fuchsine S ne donne pas la réaction de Schiff; cela est une *erreur*.

Sans doute, dans les conditions où s'est placé M. Cazeneuve, il n'a pu observer la réaction, mais il a eu tort de conclure qu'elle n'était pas possible. Il suffit de suivre les indications données par Schiff (*C. R.*, 1865, t. 61, p. 45) pour constater que la fuchsine S, décolorée par l'acide sulfureux, se recoloré en présence des aldéhydes. La seule différence, c'est que la recoloration n'est pas instantanée comme avec la fuchsine. De plus, j'ajouterai que la réaction de Schiff varie suivant les proportions des corps mis en présence, et en prenant certaines quantités, comme l'a fait M. Cazeneuve, on arrive, en effet, à ne plus avoir de recoloration avec la fuchsine S, tandis que la fuchsine se recoloré. Mais, même dans ces conditions anormales, on fait apparaître la couleur en augmentant la quantité de l'aldéhyde, de même que l'on empêche toute recoloration avec la fuchsine ordinaire en triplant ou quadruplant la quantité de bisulfite. La quantité d'aldéhyde à ajouter semble donc fonction de celle du bisulfite.

La nature de l'aldéhyde paraît aussi jouer un rôle dans la réaction de Schiff, car si l'on prend une solution de fuchsine acide (1 0/00) dont on développe la nuance avec une goutte de SO_4H_2 , pour la décolorer ensuite avec du bisulfite (jusqu'à ce que la couleur ait disparu en remuant), il suffit de verser quelques gouttes d'une solution de méthanal à 40 0/0 pour voir une coloration apparaître assez rapidement, tandis qu'il faut verser une plus grande quantité d'éthanal pur pour arriver au même résultat.

Dans tous les cas, la couleur apparaît plus vite avec la fuchsine qu'avec la fuchsine S.

Pour expliquer la réaction de Schiff, M. Urbain (*Bull.*, 1896, p. 455) admet qu'il se forme des produits de condensation entre l'aldéhyde et la fuchsine, et M. Cazeneuve (*loc. cit.*) ajoute que si cette hypothèse se vérifiait, il est probable que la soudure des aldéhydes sur la molécule de la rosaniline a lieu au point même du noyau où s'est effectuée la sulfonation, puisque la fuchsine acide ne réagit pas avec les aldéhydes.

Il suffit de relire les mémoires de Schiff — ce que n'ont pas probablement fait MM. Cazeneuve et Urbain — pour voir que ce savant avait déjà indiqué que la recoloration, par les aldéhydes, de la fuchsine décolorée par SO_2 n'est pas due à une simple régéné-

ration de la fuchsine, mais bien à la formation d'une véritable combinaison.

« Ils (les aldéhydes) agissent sur la rosaniline comme sur les autres amines, il y a élimination d'eau et l'hydrogène typique est substitué par les résidus diatomiques des aldéhydes ; on peut opérer directement sur les sels de rosaniline (H. Schiff, *C. R.*, 1865, t. 61, p. 45).

« Les aldéhydes de la série des acides gras forment également des composés analogues à la rosaniline benzylénique...

« Si l'on agite une solution sulfureuse diluée soit de sulfate, soit de tout autre sel de rosaniline avec quelques gouttes d'un aldéhyde, alors il se dégage de l'acide sulfureux, la solution se colore d'abord en rouge, puis en violet, et peu à peu il se forme un précipité constitué de petites écailles cristallisées d'un violet cuivré » (*C. R.*, 1867, t. 64, p. 182).

En résumé, et contrairement au dire de M. Cazeneuve, la fuchsine acide donne bien la réaction de Schiff ; mais il y a des conditions particulières où cette réaction n'a pas lieu, aussi bien avec la fuchsine acide qu'avec la fuchsine ordinaire. En se plaçant dans ces conditions, on peut différencier les deux couleurs, chose facile d'ailleurs par d'autres procédés plus simples.

(École polytechnique, laboratoire de M. Grimaux.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le molybdène ; A. VANDENBERGHE (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 327-344). — Les essais de l'auteur lui ont démontré qu'il n'existe aucune méthode de préparation du molybdène pur. 1^o L'action de HCl ne peut servir à enlever les oxydes non réduits par H dans la préparation, car des essais d'oxydation suivis de réduction lui ont démontré que cet agent était incapable d'enlever tout l'oxygène ; 2^o la réduction du polysulfure par H (Van der Pfordten) sur 15 grammes de substance ne lui a pas permis l'élimination complète du soufre. Le molybdène (Sternberg et Deutsch) contient 6 0/0 d'eau et 8 0/0 de carbone.

L'auteur dépose à l'Académie un pli cacheté concernant la question dont il continue l'étude.

L'hydrogène et l'azote, à la chaleur d'une grille à analyse, sont sans action sur le molybdène. Le CO^2 , au contraire est réduit.

M. DELACRE.

Action du gaz bromhydrique sur le chlorure de thiophosphoryle ; A. BESSON (*C. R.*, t. 122, p. 1057). — Le chlorure de thiophosphoryle bout à 125° ; son point de fusion, qui n'avait pas encore été indiqué, est à -35° .

Le gaz bromhydrique ne réagit pas sensiblement sur le chlorure de thiophosphoryle PSCl^3 , mais la réaction s'effectue facilement, comme dans le cas de l'oxychlorure de phosphore, si on fait passer sur de la pierre-ponce chauffée à $400-500^\circ$ le gaz HBr entraînant les vapeurs de PSCl^3 . Il faut éviter de trop élever la température de la colonne de ponce, sans quoi on constate la présence d'hydrogène sulfuré dans les produits gazeux de la réaction et ce gaz, réagissant partiellement sur PSCl^3 en excès, donne au sein du liquide un dépôt de pentasulfure de phosphore. Après un premier passage, on peut cohober le liquide et répéter la même opération sur les parties les plus volatiles qui n'ont pas été altérées. Le liquide recueilli renferme, avec un excès de PSCl^3 non attaqué, les différents produits de substitution bromés de celui-ci : PSCl^2Br , PSClBr^2 et PSBr^3 . La séparation de ces corps est extrêmement pénible, car elle ne peut s'effectuer que sous pression réduite, par suite de leur peu de stabilité sous l'action de la chaleur, et il n'a pas fallu moins de dix fractionnements systématiques pour les obtenir à peu près purs.

Le chlorobromure PSCl^2Br distille vers 80° sous pression réduite à 6 centimètres ; c'est un liquide incolore qui, sous l'action du froid, présente les particularités signalées pour PSCl^3 , et le solide blanc obtenu fond à -30° . Son odeur est repoussante.

La densité à 0° est égale à 2,12. Il ne se décompose que lentement au contact de l'eau froide, plus vite au contact d'une solution alcaline ou ammoniacale, avec mise en liberté de soufre ; au contact de l'acide azotique fumant, il y a réaction violente, mais celle-ci est beaucoup plus modérée avec de l'acide à 36° , qui fait passer le soufre et le phosphore à l'état d'acides sulfurique et phosphorique.

Ce composé PSCl^2Br a été entrevu déjà par Michaelis par l'action du brome sur le corps $\text{PSCl}^2\text{C}^2\text{H}^5$, mais le corps obtenu par lui n'était pas pur, et les quelques caractères qu'il en donne sont peu précis ou inexacts.

Ce chlorobromure PSCl^2Br ne peut être distillé à pression nor-

male sans une décomposition très prononcée ; déjà, à 100°, il se décompose lentement, de telle sorte que, si on le chauffe pendant quelques heures en tubes scellés vers 100°, le liquide, d'abord incolore, est devenu vert d'eau, et ce changement de teinte prouve la formation de composés plus bromés qui ont cette teinte ; de plus, la température de distillation sous pression réduite du liquide extrait des tubes s'élève progressivement et d'une façon continue de celle qui correspond à PSCl^3 jusqu'à celle de PSClBr^2 et même au delà, par suite de la présence d'un peu de bromure PSBr^3 . On peut donc admettre que, sous l'action de la chaleur, la décomposition principale est représentée par l'équation



ce dernier corps étant susceptible de se décomposer à son tour en PSBr^3 et composés moins bromés.

Le second produit de fractionnement est le chlorobromure PSClBr^2 , qui distille vers 95° sous pression réduite à 6 centimètres. C'est un liquide couleur vert d'eau, fumant légèrement à l'air, lentement décomposable par l'eau et se comportant vis-à-vis des autres réactifs à peu près de la même façon que le chloro-bromure PSCl^2Br .

Il se comporte, sous l'action du froid, comme PSCl^3 et PSCl^2Br et le corps solide obtenu, à peu près incolore, fond à -6° ; sa densité à 0° est égale à 2,48. Il est peu stable sous l'action de la chaleur et se dédouble, quand on le chauffe en tubes scellés à 100°, en PSBr^3 , PSCl^2Br et PSCl^3 .

Le résidu des fractionnements est du bromure PSBr^3 , qui est, comme on sait, un corps solide jaunâtre à la température ordinaire.

P. ADAM.

Dosage rapide de l'acide carbonique dans l'air et les milieux confinés ; HENRIET (*C. R.*, t. 123, p. 125). — Voici le principe de la méthode :

En ajoutant de l'acide sulfurique à une solution de carbonate de potasse neutre, colorée en rouge par une goutte de phénolphtaléine, la coloration disparaît au moment où la moitié de l'acide carbonique du carbonate s'est fixée sur le carbonate non décomposé en le transformant en bicarbonate. Cette décoloration est d'une grande netteté, si l'on a soin, vers la fin de l'opération, de ne verser l'acide que goutte à goutte.

Si on absorbe par de la potasse l'acide carbonique contenu dans un volume connu d'air, il suffira de titrer un égal volume de la

liqueur de potasse employée pour que la différence des lectures multipliée par deux corresponde exactement à l'acide carbonique retenu. On voit que le résultat est indépendant du carbonate qu'une liqueur de potasse renferme toujours, puisque, dans le liquide repère et dans le liquide carbonaté, le carbonate préexistant est décomposé par le même volume acide et qu'on ne tient compte que de la différence des lectures.

Le prélèvement se fait dans un ballon de verre résistant, d'une contenance de 6 litres environ, fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à brome, plongeant de quelques centimètres seulement dans le col du ballon, et par un second tube coudé à angle droit et muni d'un robinet.

Pour prélever l'échantillon d'air, on peut faire le vide dans le ballon au moyen d'une trompe. On peut encore remplir d'eau le ballon et le vider au moment de la prise ; mais, dans ce cas, il conviendra, après avoir fait écouler l'eau, de laver le ballon à l'eau distillée et de le laisser égoutter aussi complètement que possible.

Quel que soit le moyen employé, le ballon étant bouché, on attendra que l'équilibre de température soit établi entre l'intérieur et l'extérieur ; à ce moment seulement, on fermera le robinet et on notera la température.

Le ballon ramené au laboratoire, on introduit dans le tube à brome 2 centimètres cubes d'éther et 15 centimètres cubes d'une solution pure de potasse (8 gr. par litre) colorée par une goutte de phénolphtaléine. On refroidit le ballon sous un courant d'eau et on introduit la potasse jusqu'à la couche d'éther. On lave à plusieurs reprises le tube à brome avec de l'eau bouillie exempte d'acide carbonique. Le liquide se décolore peu à peu. On agite de temps en temps en laissant en contact pendant une heure. On ouvre le robinet de verre coudé ; l'air légèrement comprimé s'échappe. C'est alors qu'on verse l'acide titré (dont 1^{cc} équivaut à 0^{cc},5 d'acide carbonique) jusqu'à décoloration complète, sans craindre l'influence de l'acide carbonique de l'air extérieur, puisque le ballon est plein d'air décarbonaté.

P. ADAM.

Sur le dosage de la potasse ; Charles FABRE (*C. R.*, t. 122, p. 1331). — Le dosage de la potasse sous forme de chloroplatinate est le plus exact, mais il nécessite, dans les divers procédés indiqués, des opérations longues et délicates.

Le procédé actuel consiste à dissoudre dans l'eau bouillante le chloroplatinate de potassium, à réduire le platine à l'état métallique

au moyen d'un métal, puis à titrer dans ces dissolutions le chlore par les méthodes ordinaires.

Le métal réducteur qui convient le mieux est le magnésium.

P. ADAM.

Analyse d'un émail; O. EMERLING (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1549).

— Cet émail pour objets en fer, de provenance française, se faisait remarquer par sa couleur très blanche, mais il était très attaquable aux acides et d'une grande insalubrité, ainsi qu'on en peut juger par les résultats suivants :

Silice.....	36.69
Oxyde de plomb.....	52.51
Potasse.....	6.33
Soude.....	0.6
Anhydride arsénique.....	3.74
Oxyde de cobalt.....	traces
	99.87

L. BOURGEOIS.

Sur la synthèse du benzène par l'action du zinc-éthyle sur l'acétophénone; H. DELACRE (*Bull. Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 32, n° 7, p. 95). — Dans l'étude de l'action de la potasse alcoolique sur la dypnopinacone, l'auteur avait obtenu, en même temps que l'isodypnopinacoline α , une très petite quantité d'un autre corps se présentant sous forme de fines aiguilles. Après une série d'essais infructueux, il est arrivé à obtenir ce nouveau corps, l'isodypnopinacoline β , en plus forte proportion. Dans ce but, on peut employer deux méthodes, dont la première consiste à exposer aux rayons solaires une solution de dypnopinacoline β dans la potasse alcoolique ; mais le procédé réellement pratique est le suivant : on dissout à chaud 50 grammes d'isodypnopinacoline α dans 11 kilogrammes d'alcool à 93 et on expose la solution aux rayons solaires. Si, par refroidissement, il se sépare de l'isodypnopinacoline α , on la sépare par décantation, on la redissout dans l'alcool bouillant et on l'introduit de nouveau dans la liqueur mère. Dans un espace de deux à trois semaines, il se sépare 22 à 25 grammes de l'isomère β . La liqueur mère, concentrée, laisse déposer de nouveau le corps β , si la radiation est intense, et un mélange d'isomères β et γ dans le cas contraire. Enfin, en précipitant par l'eau, on obtient un mélange d'isodypnopinacoline γ et d'un produit résineux.

Isodypnopinacoline β . — Cristaux très légers, pouvant être sé-

parés par lévigation des isomères α et γ ; aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud, solubles dans l'acide acétique et peu solubles dans l'éther. Ce corps fond à 196° ; l'analyse et la détermination cryoscopique montrent qu'il constitue un isomère des *dypnopinacolines*.

Dans une expérience, l'acide acétique chlorhydrique a fourni une petite quantité d'un corps fusible à 215° , décomposable par l'ammoniaque et probablement analogue à la *pseudodypnopinacoline*. Le chlorure d'acétyle semble sans action sur l'*isodypnopinacoline* β .

Alcool isodypnopinacolinique β . — 10 grammes d'*isodypnopinacoline* β sont chauffés pendant trois jours et demi de 125 à 130° avec 25 grammes de zinc-éthyle. Le produit de la réaction, délayé dans un peu d'éther, est versé dans l'eau, traité par l'acide chlorhydrique et séparé par filtration. On reprend par l'éther qu'on additionne d'alcool, et on abandonne en matras ouvert; il se sépare d'abord des cristaux, puis un liquide huileux; dès que celui-ci apparaît, il faut décanter le liquide qui ne peut plus fournir de cristaux.

L'alcool se présente en cristaux tabulaires fusibles à 164° . Traité par le chlorure d'acétyle, il se colore en rouge vineux, puis en brun et enfin en noir; une seule fois, il s'est formé un corps fusible à $133-134^{\circ}$.

Distillé dans le vide, l'alcool *isodypnopinacolinique* β donne de la benzaldéhyde, du triphénylbenzène et des produits gommeux.

Isodypnopinacoline δ . — On dissout 1 gramme d'*isodypnopinacoline* β dans 100 grammes d'alcool et on ajoute 10 gouttes de potasse normale. On chauffe huit heures au bain de vapeur, on laisse refroidir et on ajoute 5 gouttes d'acide acétique absolu. Au bout de quelques jours, il s'est déposé 30 à 40 centigrammes d'*isodypnopinacoline* δ ; l'addition d'eau donne ensuite un mélange d'isomères δ et ϵ . Cette réaction est très délicate; avec moins d'alcali, la transformation est très incomplète, tandis qu'avec une plus forte proportion de potasse, on obtient presque exclusivement l'isomère ϵ . Il en est de même si l'*isodypnopinacoline* β renferme un peu de dérivé γ ; cela semble tenir à ce que, contrairement à l'isomère β , la *pinacoline* γ ne sature pas l'alcali qui se trouve alors en excès.

L'*isodypnopinacoline* δ forme des cristaux vitreux fusibles à $169-170^{\circ}$, solubles sans coloration dans le chlorure d'acétyle qui abandonne ce corps par évaporation.

Isodypnopinacoline ϵ . — On fait bouillir pendant six heures

300 grammes d'alcool, 3 grammes de potasse pure et 3 grammes d'isodypnopinacoline β pure ou mélangée de δ (mais non de γ). On laisse refroidir, on acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite par l'eau.

L'isodypnopinacoline α forme des cristaux vitreux fusibles à $139^{\circ},5$, réunis en faisceaux. Le zinc-éthyle ne donne que des produits huileux, et l'acide acétique chlorhydrique agit comme sur le dérivé β . Au contact du chlorure d'acétyle, il se produit une coloration rouge vineux qui passe au vert émeraude et persiste à chaud. Par refroidissement, il se forme des aiguilles jaunes fusibles à 98° , constituant le biacétate $C^{22}H^{21}O(C^2H^3O)^2$. Le liquide filtré, additionné d'acide acétique, laisse déposer le monoacétate en cristaux micacés fusibles à 178° .

L'isodypnopinacoline α n'est attaquée par la potasse qu'en solution alcoolique très concentrée, à 200° , en tube scellé; on obtient de l'acide benzoïque et un produit fusible à $183-185^{\circ}$ qui est probablement un hydrocarbure.

Isodypnopinacoline γ . — On purifie, par lavages répétés à l'alcool et cristallisation dans ce véhicule, le produit obtenu dans la précipitation par l'eau de l'alcool mère du dérivé β . On isole ensuite le dérivé γ au moyen de l'éther. Ce corps forme des cristaux vitreux fusibles à $179-180^{\circ}$. En solution alcoolique et sous l'influence des rayons solaires, il se transforme en dérivé β et réagit comme ce dernier avec l'acide chlorhydrique. Le zinc-éthyle ne fournit que des produits gomineux, et la potasse à 1 0/0 donne l'isomère α par ébullition prolongée (6 à 8 heures). Dans d'autres conditions, la potasse fournit un autre corps fusible à 172° . E. BLAISE.

Sur le péricidinitronaphtalène; Ch. GASSMANN (C. R., t. 122, p. 937). — Lorsqu'on nitre la naphtaline, il se forme en majeure partie de l' α -nitronaphtalène à côté de très peu de dérivé β , comme nous le savons.

Une action plus énergique de la nitration engendre deux nouveaux corps, qui sont l'un le binitronaphtalène 1,5, qu'on désigne par le préfixe α , fondant à 214° , et l'autre le β -binitronaphtalène fusible à 170° .

M. Beilstein avait donné une méthode par laquelle on pouvait obtenir un mélange de 1,5-binitronaphtalène (en majeure partie) et de son isomère 1,8 en proportion moindre à côté du mononitronaphtalène.

Les essais de l'auteur montrent que la proportion de 1,8-dinitronaphtalène dans le produit de réaction tient surtout à la concentra-

tion des acides employés et à la température de la réaction et paraît même être dans une certaine proportionnalité avec celle-ci.

I. — On introduit par petites portions 128 grammes de naphthalène en écailles dans 110 grammes d'acide azotique à 61,7 0/0 de HAzO^3 ; le dérivé mononitré se forme à mesure de la transformation du naphthalène blanc en mononitronaphthalène jaune, huileux, qui surnage. On laisse refroidir, puis on y ajoute le mélange suivant, préparé d'avance : le mélange refroidi de 300 grammes d'acide sulfurique à 93 0/0 de H^2SO^4 et de 100 grammes d'acide sulfurique fumant à 60 0/0 d'anhydride additionné de 150 grammes d'acide azotique à 61,7 0/0 de HAzO^3 . On verse une première portion de cet acide sulfonitrique dans le produit de réaction; la température s'élève, on laisse refroidir, tout en agitant constamment, et l'on y ajoute lentement le reste. Après cela, on chauffe pendant douze heures au bain-marie, on verse après refroidissement dans 5 litres d'eau, on lave le produit avec autant d'eau et l'on sèche le binitronaphthalène au bain-marie.

Tandis que le produit, obtenu par la méthode de Beilstein, se présente sous l'aspect d'une masse gluante ne se laissant sécher que très mal, le mélange ci-obtenu est en boules fondant généralement au-dessus de 150° . La présence du mononitronaphthalène dans ce cas n'a pu être démontrée (on sait qu'il est facilement soluble dans le sulfure de carbone et l'on se sert de cette propriété pour pouvoir le déceler par son point de fusion). Le rendement est le suivant :

Produit brut : 206 grammes ; la théorie en demande 218 grammes, soit 94,5 0/0.

La séparation des deux dinitronaphthalènes se fait avec l'acétone, le dérivé 1,5 n'y étant presque pas soluble, à l'encontre de son isomère 1,8. Le mieux est alors d'extraire le mélange sec pulvérisé dans un appareil Soxhlet jusqu'à ce que le résidu fonde à $210-214^\circ$. Celui-ci cristallise bien dans le toluène, tandis que les eaux-mères acétoniques laissent déposer le β -dinitronaphthalène qu'on reprend avec le même dissolvant. Il n'est, d'ailleurs, souillé que par un peu de matière jaune qui ne gêne pas beaucoup pour la préparation ultérieure de la diamine. Obtenu :

α -Dinitronaphthalène.....	79^{sr} soit 36.2 0/0 de la théorie
β -Dinitronaphthalène.....	115° soit 52.7 0/0 de la théorie
Pertes 0/0.....	5.6

II. — On mélange, en évitant tout échauffement, les acides sulfurique et nitrique, comme dans le premier exemple, et on ajoute

ce mélange au produit de la réaction de 128 grammes de naphthalène et de 110 grammes d'acide azotique à 61,7 0/0, en empêchant la température de s'élever ; l'addition se fait, par conséquent, très lentement et à mesure de la transformation du binitronaphtalène. Lorsque tout a été ajouté, on laisse à froid pendant vingt-quatre heures et l'on chauffe ensuite pendant douze heures.

Soumis au traitement indiqué dans le procédé, on obtient avec ce produit les données suivantes :

Produit brut.....	214 ^{gr}	Théorie : 218 ^{gr}
α -Binitronaphtalène.....	79	—
β -Binitronaphtalène.....	115	—
Pertes 0/0.....	4.1	—

III. — On nitre 128 grammes de naphthalène avec 260 grammes d'acide azotique à 61,7 0/0 de HAzO_3 avec précaution ; puis, lorsque tout l'hydrocarbure surnage à l'état huileux de mononitronaphtalène, on y ajoute lentement le mélange froid de 300 grammes d'acide sulfurique ordinaire à 92 0/0 et d'acide sulfurique fumant à 60 0/0 d'anhydride. On chauffe pendant une ou deux heures, on verse dans l'eau et l'on isole d'après le procédé connu. Obtenu :

Pour 100.			
Brut.....	200 ^{gr}	Théorie : 218 ^{gr}	91.7 de la théorie
Mononitronaphtalène..	20	—	10 du produit.
α -Binitronaphtalène..	46	23 0/0 du produit	21.1 de la théorie
β -Binitronaphtalène..	114	—	52 de la théorie

IV. — On mélange 260 grammes d'acide azotique à 61,7 0/0, 300 grammes d'acide sulfurique ordinaire à 92 0/0 de H^2SO^4 et 200 grammes d'acide sulfurique fumant à 60 0/0 d'anhydride. On y introduit, en évitant tout soubresaut de température, 128 grammes de naphthalène, en agitant et à la température ambiante ; puis, après avoir nitré tout l'hydrocarbure, on chauffe dix heures au bain-marie.

Isolés de la manière décrite, les produits de réaction se présentent dans les proportions suivantes :

Pour 100.			
Brut.....	215	Théorie : 218 ^{gr}	98.6 du rendem ^t théor.
α -Dinitronaphtalène..	52	—	23.8 —
β -Dinitronaphtalène..	148	—	67.9 —

Nous voyons, d'après cela, que le rendement en 1,8-dinitronaphtalène dépend aussi de la température qu'on observe au commencement de la réaction. Ce qui prouve ce fait, c'est que si, dans

l'exemple II, la température hausse un peu au commencement de la seconde phase, le rendement en- β -dinitronaphtalène décroît au profit de son isomère 1,5.

P. ADAM.

Recherches sur les aptitudes réactionnelles des dérivés bromés organiques; E. BOURGEOIS (Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'*Acad. royale de Belgique*, 1895, t. 53). — L'auteur a entrepris cette étude dans le but intéressant d'arriver à mesurer la vitesse de réaction d'une série de bromure aromatiques sur différents mercaptides de plomb. L'esquisse qu'il nous donne de la réaction nous fait espérer qu'il pourra réaliser ce progrès. Il remarque, en effet, que, dans la plupart des cas, il y a deux phases bien distinctes. Outre le mélange intime des deux substances qui sont généralement sans action à 170°, on remarque vers 180° une première phase



à cette température, on voit se précipiter peu à peu le composé plombique, et c'est sur la vitesse de réaction que l'auteur compte pour ses déterminations ultérieures.

La seconde phase (à 225°) est représentée par



elle n'est intéressante que pour la préparation des sulfures; à ce point de vue elle a servi à préparer une longue série de sulfures nouveaux ou peu connus, avec des rendements pour ainsi dire théoriques.

On les obtient en chauffant, pendant quelques heures à 230°, un mélange intime de mercaptide de plomb (1 mol.) et de monobromure organique (3 mol.). On extrait par l'éther et on distille dans le vide. Avec les naphthylmercaptides il faut chauffer avec soin, car le dérivé α se décompose à 235°, le dérivé β à 227°.

Le phène-thio-1.4-méthyl-1-phène préparé par l'action du phénylmercaptide de plomb sur le p.-bromotoluène, soit par le p.-crésylmercaptide sur le bromobenzène (fus., 15°, 7; ébull., 311°, 5; pr. 760), se transforme en sulfone par le permanganate

	Point d'ébullition.	Point de fusion.
Phène-thio-1.4-diméthyl-1.2-phène.....	181°5 (11 ^{mm})	„
Phène-thio-1.4-diméthyl-1.3-phène.....	172,5	„
Phène-thio-1.6-diméthyl-1.4-phène.....	171	„
Phène-1.6-triméthyl-1.3.5-phène.....	180	„

	Point d'ébullition.	Point de fusion.
Méthyl-1-phène-thio-2.4-méthyl-1-phène.....	173 (11 ^{mm})	"
Méthyl-1-phène-thio-2.4-méthyl-1-phène.....	179	"
Méthyl-1-phène-thio-4.4-méthyl-1-phène.....	179	57°
Méthyl-1-phène-thio-4.4-diméthyl-1.2-phène...	193	28
Méthyl-1-phène-thio-4.4-diméthyl-1.3.....	188	"
Méthyl-1-phène-thio-4.6-méthyl-1.4-phène.....	185	"
Méthyl-1-phène-thio-4.6-triméthyl-1.3.5.....	190	89,6
Méthyl-1-phène-thio-2.1-naphtène.....	227 (11 ^{mm})	"
Méthyl-1-phène-thio-2.2-naphtène.....	229	"
Méthyl-1-phène-thio-3.1-naphtène.....	229	"
Méthyl-1-phène-thio-3.2-naphtène.....	235	60
Méthyl-1-phène-thio-4.1-naphtène.....	232	40,5
Méthyl-1-phène-thio-4.2-naphtène.....	237	70,5
Diméthyl-1.2-phène-thio-4.1-naphtène.....	246	"
Diméthyl-1.2-phène-thio-4.2-naphtène.....	251	68
Diméthyl-1.3-phène-thio-4.1-naphtène.....	239	"
Diméthyl-1.3-phène-thio-4.2-naphtène.....	243	"
Diméthyl-1.4-phène-thio-6.1-naphtène.....	235	36
Diméthyl-1.4-phène-thio-6.2.....	240	"
Triméthyl-1.3.5-phène-thio-6.1-naphtène.....	294	"
Triméthyl-1.3.5-phène-thio-6.2-naphtène.....	245	87,5
Naphtène-thio-2.2-naphtène.....	294	"

Les produits dont le point de fusion n'est pas mentionné sont liquides.

M. DELACRE.

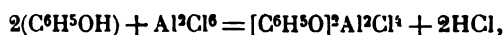
Combinaisons du chlorure d'aluminium avec les phénols et leurs dérivés; G. PERRIER (C. R., t. 122, p. 195). — Les combinaisons déjà décrites par l'auteur (*Bull.*, t. 9, p. 1049, t. 11, p. 926, t. 13, p. 1081) étaient de véritables produits d'addition; elles étaient formées par l'action du chlorure d'aluminium sur des composés organiques ne renfermant pas d'oxyhydre et provenaient de la soudure de 2 molécules organiques à 1 molécule de chlorure. Le résultat est différent si l'on opère sur des corps renfermant un oxyhydre. La combinaison a toujours lieu entre 1 molécule de chlorure et 2 molécules du composé, mais il s'élimine 2 molécules d'acide chlorhydrique, et il se forme un produit de substitution $Al_2Cl_4(OX)_2$.

I. PHÉNOL ORDINAIRE (benzénol). — Lorsqu'on ajoute à du benzénol pur et anhydre du chlorure d'aluminium pulvérisé, il se produit une élévation de température assez considérable, la masse se liquéfie et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Les additions de chlorure se poursuivant, la liqueur s'épaissit et, pour faciliter

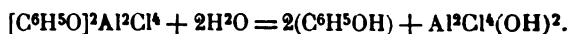
l'introduction de nouvelles quantités, il est nécessaire de chauffer. Le pouvoir dissolvant du liquide diminue peu à peu et cesse lorsque, pour 2 molécules de phénol, on a ajouté 1 molécule de chlorure d'aluminium. On a alors recueilli 2 molécules d'acide chlorhydrique.

Par refroidissement, la combinaison se prend en une masse cristalline qui régénère le phénol lorsqu'on la traite par l'eau.

La réaction lui ayant donné naissance peut s'exprimer par l'équation



et son mode de décomposition en présence de l'eau par



La même expérience, répétée en présence de sulfure de carbone, avec les proportions suivantes :

Benzénol.....	10 ^{gr} (2 mol.)
Chlorure d'aluminium.....	13 (1 mol.)
Sulfure de carbone	100 ^{mg}

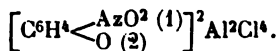
fournit une combinaison bien cristallisée. Le chlorure d'aluminium introduit à froid dans le liquide se dissout, avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction est complétée par une ébullition d'une heure au réfrigérant à reflux, le liquide bouillant est décanté dans un matras rempli d'acide chlorhydrique sec, et abandonné à un refroidissement lent.

Le produit déposé se présente en petits cristaux blancs, très altérables à l'air humide, fondant à 181-183°, se décomposant vers 200°, très solubles dans le sulfure de carbone et l'alcool absolu, légèrement solubles dans le benzène et le chloroforme, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Projetés dans l'eau, ils se décomposent avec violence en régénérant le phénol et le chlorure d'aluminium hydraté. Soumis à l'analyse, ils conduisent à la formule $\text{Al}^2\text{Cl}^4 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^5\text{O}$.

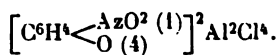
Composés nitrés du phénol. — Chauffés avec du chlorure d'aluminium, dans les mêmes conditions que le phénol, ils donnent des combinaisons analogues.

Le composé obtenu avec l'orthonitrophénol (nitro₁-benzénol₂) se présente en cristaux microscopiques rouges, fondant à 160-165°, peu solubles dans le sulfure de carbone et l'alcool absolu, insolubles dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Exposés à l'air

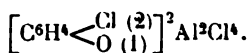
humide ou traités par l'eau, ils régénèrent l'orthonitrophénol. Ils répondent à la formule



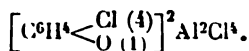
Avec le paranitrophénol (nitro₄-benzénol₄), on obtient une poudre jaune, fondant à 99-100° et se décomposant vers 105°. Elle est insoluble dans la ligroïne, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, soluble sans décomposition dans l'alcool absolu. L'air humide ou l'eau la détruisent avec régénération du paranitrophénol. Sa formule est



Composés chlorés du phénol. — L'ortho-chlorophénol (chloro₂-benzénol₄) fournit une poudre blanche cristalline fondant à 207-210°, peu soluble dans le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool absolu, altérable à l'air humide et décomposable par l'eau. Sa formule est



Le parachlorophénol (chloro₄-benzénol₄) donne des cristaux incolores bien définis, fondant à 185-187°, assez solubles dans le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool absolu, altérables à l'air humide et régénérant le parachlorophénol lorsqu'on les traite par l'eau. Ils répondent à la formule

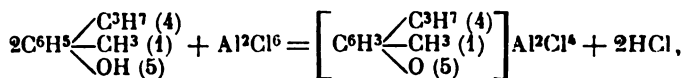


II. THYMOL (*Méthyl₁-propyl₄-benzénol₅*). — Le thymol et le chlorure d'aluminium, pulvérisés et mélangés à froid dans les proportions de 2 molécules de thymol pour 1 de chlorure ne se combinent pas. Si l'on élève légèrement la température, il se produit une réaction assez vive, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un liquide jaunâtre, se solidifiant par refroidissement en une masse vitreuse qui régénère le thymol lorsqu'on la traite par l'eau.

Cette combinaison peut s'obtenir très bien cristallisée, si l'on opère en présence de sulfure de carbone. On dissout 20 grammes (2 mol.) de thymol dans 80 centimètres cubes de sulfure de carbone et l'on ajoute 17 grammes (1 mol.) de chlorure d'aluminium pulvérisé. Il se dissout en partie, donnant lieu à un dégagement de chaleur et d'acide chlorhydrique. On complète la réaction en

chauffant pendant une demi-heure au bain-marie et à reflux, on décante la liqueur bouillante dans un matras rempli d'acide chlorhydrique sec et l'on abandonne au refroidissement.

Le nouveau produit, qui a pris naissance d'après la réaction

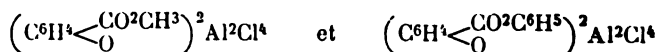


se dépose en cristaux incolores, rougissant à la lumière, très altérables à l'air humide, fondant à 142-145° et se décomposant à 150°. Ils sont très solubles dans le sulfure de carbone et l'alcool absolu, peu solubles dans le chloroforme. Projetés dans l'eau, ils régénèrent le thymol.

III. NAPHTOLS α ET β (*Naphténols α et β*). — Les deux naphhtols, chauffés avec du chlorure d'aluminium, donnent des liquides rouges qui se solidifient par le refroidissement. Les réactions sont incomplètes si on opère en présence de sulfure de carbone, dans lequel les nouveaux corps sont insolubles. Le naphhtol α donne de petits cristaux rouges, le naphhtol β une poudre jaunâtre.

IV. PHÉNOLS A FONCTIONS MIXTES (*Aldéhyde salicylique*). — 2 molécules d'aldéhyde salicylique et 1 molécule de chlorure, chauffés en présence de sulfure de carbone, donnent de l'acide chlorhydrique et une poudre jaunâtre $(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CHO} \\ \searrow \text{O} \end{array})^2 \text{Al}^2\text{Cl}^4$, régénérant l'aldéhyde quand on la traite par l'eau.

Salicylate de méthyle et salicylate de phényle. — Les corps obtenus sont insolubles dans le sulfure de carbone. Ils se déposent sous forme d'huiles, se prenant par le refroidissement en masses jaunâtres translucides, de formules



régénérant les éthers quand on les traite par l'eau. P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**N° 190. — Décomposition du sulfate de mercure par l'eau.
Loi des modules thermochimiques; par M. GUINCHANT.**

De tous les sels métalliques que l'eau décompose avec formation d'un précipité basique, le mieux étudié est le sulfate de mercure HgSO_4 qui a servi de type dans la plupart des recherches. Philipps (1) trouva que le précipité était un sel tribasique $3\text{HgO}.\text{SO}_3$ et qu'il restait dans la liqueur du mercure et de l'acide sulfurique; il admit que la liqueur renfermait un sel acide.

M. Ditte (2) montra, en 1876, que la décomposition par l'eau devenait un phénomène analogue à la dissociation du carbonate de chaux par la chaleur, si l'on admettait que dans certaines conditions, le sel dissous était identique au sel précipité : $3\text{HgO}.\text{SO}_3$ dans le cas du sulfate de mercure.

Enfin Cameron (3), en 1880, n'ayant jamais réussi à isoler de la solution autre chose que du sulfate neutre, conclut que la liqueur ne renfermait que le sulfate neutre HgSO_4 dissous grâce à l'acide sulfurique libre.

Pour rechercher la loi algébrique qui régit l'équilibre, il est nécessaire de connaître la quantité d'acide que l'on doit considérer comme libre et, puisque l'analyse chimique ne peut donner que la quantité d'acide totale, il est indispensable de connaître la composition du sel mercurique qui existe dans la solution. En admettant la théorie de Cameron, la seule basée sur des données expérimentales, M. Le Chatelier calcula, en 1884, une loi d'équilibre, naturellement toute différente de celle fournie par l'hypothèse de M. Ditte.

J'ai démontré, par des mesures cryoscopiques, que le mercure existe à l'état de sulfate neutre dans les solutions sulfuriques dont

(1) PHILIPPS, *Philos. Mag.*, t. 10, p. 206.

(2) DITTE, *Ann. de l'École norm. sup.*, 1876, p. 83.

(3) *The Analyst*, 1880, p. 144.

la concentration est inférieure à 1 molécule par litre, et que s'il y a en même temps de l'oxyde, du sulfate basique ou du sulfate acide dans la solution, la proportion de ces corps par rapport à celle du sulfate neutre est assez faible pour ne pas introduire de perturbations sensibles dans les mesures cryoscopiques évaluées au $1/100^{\circ}$ de degré (1).

Dans une récente note (2) M. R. Varet, en appliquant la loi des modules thermochimiques de Favre et Silbermann, conclut, au contraire, que le sulfate mercurique dissous dans l'acide sulfurique dilué, est, à l'état de sel acide, absolument comparable aux sels alcalins correspondants.

Je me propose de montrer dans cette note que cette conclusion ne peut être acceptée :

1° Parce que la loi des modules n'est qu'une loi approchée et souvent même complètement en défaut ; elle ne peut donc servir toute seule à résoudre un problème d'équilibre ;

2° Parce que la formation d'un bisulfate de mercure est trop invraisemblable pour qu'il soit légitime d'expliquer une anomalie — même à une loi absolue — en admettant son existence ;

3° Parce que les mesures thermochimiques de M. R. Varet démontrent que le mercure existe sous le même état, quelle que soit la concentration de l'acide sulfurique, propriété toute différente de celle des bisulfates alcalins, et qui n'est d'accord avec les propriétés chimiques que si le mercure est toujours à l'état de sulfate neutre ;

4° Enfin, parce que les mesures cryoscopiques ne peuvent pas plus concorder avec l'hypothèse que le mercure est en majeure partie à l'état de sulfate acide qu'avec l'hypothèse qu'il est à l'état de sulfate basique.

Application de la loi des modules dite de Favre et Silbermann.

— Andrews a montré, en 1845, que l'élévation de température qui accompagne le déplacement en solution aqueuse d'une base par la potasse est indépendante de la nature de l'acide combiné à la base. Si N et N' désignent les chaleurs de neutralisation de la base et de la potasse par le même acide, on en conclut que la différence $N - N'$ (= chaleur de déplacement) est indépendante de l'acide.

Favre et Silbermann, en 1853, ont énoncé les deux lois suivantes :

1° La différence entre les chaleurs de formation de deux sels

(1) GUINCHANT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 560.

(2) R. VARET, *Comptes rendus*, t. 123, p. 174; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 1081.

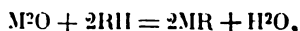
dissous formés par deux bases et un même acide est indépendante de la nature de l'acide ;

2° La différence entre les chaleurs de formation de deux sels dissous formés par deux acides et une même base est indépendante de la nature de la base.

Favre et Silbermann ont donné à ces différences constantes le nom de *modules*.

Or il est facile de voir que la deuxième partie de la loi des modules est une conséquence de la première (1) et que celle-ci est identique à la loi d'Andrews. Cette dernière identité a été récemment rappelée par M. Berthelot (2).

Considérons un sel MR formé par la réaction



Soit S la chaleur de formation du sel dissous à partir des éléments

A	—	—	de l'acide	—
B	—	—	de l'oxyde dissous (ou précip.)	—
Q	—	—	de l'eau liquide	—
N	la chaleur de neutralisation à équivalents égaux de l'acide dissous et de la base dissoute (ou précipitée).			

Les deux réactions thermiques



partent du même état initial (éléments libres) pour aboutir au même état final (sel dissous) ; on doit avoir

$$2S + Q = 2A + B + 2N.$$

(1) Soit :

$S_1, S'_1, S''_1, S'''_1, \dots$ les chaleurs de formation des sels formés par une même base B, et différents acides A A' A'' A''' ... ;

$S_2, S'_2, S''_2, S'''_2, \dots$ les valeurs correspondantes par la base B, et les mêmes acides.

On a d'après la première loi :

$$S_1 - S_2 = S'_1 - S'_2 = S''_1 - S''_2 = \dots = K_1;$$

$$S_2 - S_3 = S'_2 - S'_3 = S''_2 - S''_3 = \dots = K_2;$$

$$S_3 - S_4 = S'_3 - S'_4 = S''_3 - S''_4 = \dots = K_3.$$

On en déduit :

$$S_1 - S'_1 = S_2 - S'_2$$

$$S_2 - S'_2 = S_3 - S'_3$$

$$S_3 - S'_3 = S_4 - S'_4,$$

d'où

$$S_1 - S'_1 = S_2 - S'_2 = S_3 - S'_3 = S_4 - S'_4 \dots K';$$

cette égalité traduit la deuxième partie de la loi, qui n'est ainsi — théoriquement au moins — qu'une conséquence de la première.

(2) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 4, p. 441; 1896.

Pour un autre sel formé du même acide et de la même base on aura de même

$$2S' + Q = 2A + B' + 2N'$$

d'où

$$2(S - S') = B - B' + 2(N - N').$$

$B - B'$ étant une constante pour tous les sels formés des deux mêmes bases, la constance de $S - S'$ entraîne la constance de $N - N'$ et réciproquement.

La vérification de la loi sous la forme donnée par Favre et Silbermann ne fait donc qu'introduire dans les calculs, outre les chaleurs de neutralisation N et N' des données auxiliaires qui s'éliminent en théorie ($2A - Q$) ou augmentent d'un même nombre ($B - B'$) toutes les différences à comparer; il y a tout avantage à conserver la loi d'Andrews qui permet de comparer deux nombres fournis directement par l'expérience et n'exige pas que l'on recherche si les chaleurs de formation de deux sels, données par deux auteurs différents, ont été calculées avec les mêmes chaleurs de formation des acides ou des bases.

M. Berthelot a déjà fait remarquer (1) que la loi des modules ne s'applique assez exactement qu'aux sels formés d'une base forte (alcaline ou alcalino-terreuse) mais devient grossièrement approchée pour les sels des bases faibles et n'est plus applicable du tout aux sels de mercure. Pour montrer le degré d'exactitude que l'on peut attribuer à cette loi, je donnerai le tableau des différences entre les chaleurs de neutralisation de différents sels de potasse et de bases faibles :

	2HCl.	2AzO ³ H.	SO ⁴ H ² .	2C ⁶ H ⁴ O ² .	2C ⁶ H ⁵ (AzO ³) ² OH.
2K — Zn.....	7,8	8,0	8,0	8,8	7,0
2K — Pb.....	12,0	12,2	»	13,6	13,6
2K — Cu.....	12,4	12,6	13,0	14,2	11,9
2K — $\frac{1}{3}$ Fe ³	15,6	15,8	20,0	15,6	»
2K — Hg.....	8,5	21,0	23,9	20,6	21,2

On voit que les écarts extrêmes pour les quelques sels cités sont :

Pour les sels de zinc.....	1,8
— de plomb.....	1,6
— de cuivre.....	2,3
— ferriques.....	4,1

(1) BERTHELOT, *ibid.*, p. 446, 463 et suiv.

Pour le mercure, en mettant à part les dérivés halogénés, l'écart de 3,3 pour les sels oxygénés n'a donc rien de surprenant; la loi s'applique d'autant moins que les bases sont plus faibles. Il ne peut en être autrement, car les solutions salines ont des chaleurs de dilution différentes et, par suite, les modules dépendent de la concentration. Peut-être la loi acquerrait-elle un plus grand degré d'exactitude si l'on pouvait, comme en cryoscopie, ou surtout en conductibilité, faire les mesures à des dilutions extrêmes où les sels finissent par se trouver en solution aqueuse sous des états comparables, peut-être la loi des modules est-elle, en thermochimie, comme dans les deux cas précédents, une loi limite; en tous les cas elle est trop grossièrement approchée aux concentrations usuelles en thermochimie pour permettre de résoudre une question d'équilibre d'après une différence de quelques unités entre les modules.

Il sera peut-être intéressant de supposer la loi exacte et de chercher à expliquer les écarts en faisant des *hypothèses* sur la constitution du sel dissous, mais ces hypothèses ne devront être en contradiction ni avec les propriétés chimiques connues ni avec les résultats fournis par les autres méthodes physiques.

M. R. Varet remarque que le module anormal du sulfate de mercure en solution sulfurique devient normal (égal à 20,3) si l'on prend comme sel de potasse correspondant le sulfate en solution sulfurique. Il en conclut que le mercure existe dans la dissolution à l'état de bisulfate, comme on l'a démontré pour le potassium. Cette hypothèse se heurte à toutes sortes de contradictions.

Existence d'un bisulfate de mercure. — Tandis que les alcalis forment facilement des sels acides, même avec les acides monobasiques, au contraire les bases faibles forment facilement des sels basiques, mais leurs sels acides sont à peu près inconnus. Kobell, Braham, Schultz ont obtenu accidentellement quelques bisulfates des métaux proprement dits, dans des conditions mal définies; en tous les cas, les bisulfates de mercure et de cuivre n'ont jamais été signalés et leur formation à partir du sulfate neutre et de l'acide sulfurique semble peu vraisemblable si l'on songe que les sulfates neutres de ces deux métaux se préparent et cristallisent au sein même de l'acide sulfurique; dans les mêmes conditions, les sulfates alcalins se transforment immédiatement en bisulfates que l'on obtient cristallisés.

Une solution saturée de sulfate de mercure ou de cuivre dans l'acide sulfurique étendu précipite du sulfate *neutre* — anhydre ou hydraté — quand on l'additionne d'acide sulfurique plus concentré,

et l'on peut arriver à précipiter la presque totalité du sulfate neutre de mercure. Ce fait prouve bien que la plus grande partie du métal est à l'état de sulfate neutre et ne permet pas d'admettre que le mercure n'existe qu'à l'état de bisulfate dans la solution. Or, il résulte des mesures thermochimiques de M. R. Varet que le mercure est intégralement à l'état de sulfate neutre ou intégralement à l'état de bisulfate; il ne peut donc se trouver qu'à l'état de sulfate neutre.

Chaleur de dissolution du sulfate de mercure dans l'acide sulfurique étendu. — M. R. Varet a, en effet, trouvé et signalé que la chaleur de dissolution du sulfate de mercure dans l'acide sulfurique est constante, indépendante de la quantité de sel et de la concentration de l'acide; ce fait sert de base à toutes les déterminations thermochimiques de l'auteur sur le sulfate neutre et le sulfate basique de mercure. Le signe même de la chaleur de dissolution (positive pour le sulfate neutre) n'a pas grand intérêt; il résulte des grandeurs relatives de différents phénomènes thermiques : dissolution du sulfate, formation de l'un des hydrates connus, dissolution de cet hydrate, etc.; mais M. Berthelot a montré, dans une étude magistrale sur les sels acides formés par les alcalis et les acides monobasiques et bibasiques, comment la variation de la chaleur de dissolution avec les concentrations permettait de tirer des indications précises sur l'état du sel en solution. Les phénomènes thermiques observés par M. Varet pour la dissolution du sulfate neutre de mercure dans l'acide sulfurique sont exactement identiques à ceux qu'avait observés M. Berthelot pour la dissolution du chlorure de potassium dans l'acide chlorhydrique par exemple, et la même conclusion en résulte : le sel acide ne se forme pas dans la liqueur.

On pourrait à la rigueur supposer que la proportion de bisulfate qui détermine l'équilibre est indépendante des concentrations; cette hypothèse n'est raisonnable que si l'on admet que cette proportion est l'un des cas limite : le bisulfate n'existe pas ou existe seul dans la solution. Les propriétés chimiques suffisent, comme je l'ai dit, à faire rejeter cette dernière hypothèse.

Pour les sulfates alcalins, il en est tout autrement : les chaleurs de dissolution varient suivant les concentrations du sel et de l'acide, suivant les proportions relatives de ces deux corps, et ces variations ont permis à M. Berthelot de démontrer la formation partielle et progressive des bisulfates alcalins dans les solutions sulfuriques. Cette différence de réactions thermiques entre les sulfates alcalins et le sulfate de mercure enlève d'ailleurs toute signification à la

comparaison des modules thermochimiques, puisque les solutions de sulfates alcalins dans l'acide sulfurique contiennent des proportions variables de bisulfate et ne sont en rien comparables aux solutions de sulfate de mercure dans les mêmes conditions.

Abaissements cryoscopiques du sulfate de mercure dans l'acide sulfurique étendu. — Enfin les expériences cryoscopiques que j'ai précédemment publiées (*loc. cit.*) sont *qualitativement* incompatibles avec l'hypothèse d'une transformation intégrale du sulfate neutre de mercure en bisulfate. Cette transformation remplacerait, en effet, 1 molécule d'acide sulfurique par 1 molécule de bisulfate de mercure; la diminution de la concentration de l'acide sulfurique ($M=98$) ferait remonter le point de congélation beaucoup plus que ne l'abaisserait la formation de sel acide ($M=393$), en sorte que la solution sulfurique se congèlerait à une température moins basse après l'addition de sulfate de mercure; la différence serait même certainement supérieure à celle que j'ai observée dans la dissolution du sulfate tribasique, où 3 molécules de sulfate neutre ($M=296$) remplacent seulement 2 molécules d'acide sulfurique ($M=98$).

L'expérience a toujours montré, au contraire, que l'addition de sulfate de mercure produisait un nouvel abaissement du point de congélation de la solution sulfurique et, en admettant que ce sel n'est pas un être exceptionnel, qu'il suit les lois générales établies par M. Raoult pour les autres sels, j'ai déduit des mesures précédentes la conclusion que j'ai rappelée au début de cette note.

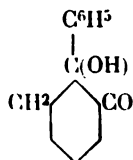
En résumé, la loi des modules est loin de présenter un caractère d'exactitude suffisant pour permettre de *démontrer l'existence* d'un bisulfate de mercure et les réactions chimiques, aussi bien que la thermochimie et la cryoscopie, ne permettent même pas d'*admettre la formation de ce sel* en quantité sensible pour expliquer l'écart fourni par la loi des modules. Toutes ces propriétés concordent avec l'existence d'un sulfate neutre de mercure en solution sulfurique, et la loi d'équilibre calculée par M. Le Chatelier dans cette hypothèse doit être considérée comme basée sur des faits expérimentaux pour le sulfate de mercure.

N° 191. — Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique; par M. G. BLANC.

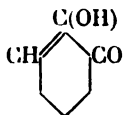
L'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique a été étudiée par M. Bürcker (*Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 901). Mais comme cet auteur opérait en présence du benzène, nous avons

supposé que cette réaction n'était qu'un cas particulier d'une autre plus générale et nous avons fait agir le chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique en présence d'un dissolvant inerte.

Le corps obtenu par M. Bürcker avait pour constitution



Si l'on suppose que la réaction se passe d'une manière analogue en l'absence du benzène, il doit nécessairement rester :



C'est ce corps que nous avons cherché à obtenir et dont nous avons entrepris l'étude.

Nous verrons plus tard qu'il est légitime d'étendre cette réaction et d'obtenir des composés divers, différant tous par la nature du radical attaché au groupe C(OH).

On dissout dans 100 centimètres cubes de chloroforme sec 25 grammes d'anhydride camphorique et y ajoute d'un seul coup 23 grammes de chlorure d'aluminium en petits fragments. On refroidit légèrement et il se produit une réaction assez calme. Pendant toute la durée de l'opération, on peut constater un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone. La fin de la réaction est marquée par un dégagement de gaz plus abondant avec abaissement notable de température.

On verse alors le produit dans environ 750 centimètres cubes d'eau glacée et en agitant vigoureusement. On ajoute ensuite un excès de potasse, on décante le chloroforme, on précipite la solution par l'acide chlorhydrique *pur* et on fait cristalliser deux ou trois fois dans l'alcool étendu.

Comme dans un grand nombre de réactions au chlorure d'aluminium, on obtient fréquemment des résines et des corps sirupeux. Ceci se produit si on opère sans précautions et tient surtout à la qualité du chlorure d'aluminium employé.

Dans ce cas la purification du produit est assez pénible et le rendement fortement abaissé.

On peut, des eaux-mères de la cristallisation dans l'alcool retirer

une certaine quantité de produit par distillation avec la vapeur d'eau.

Dans les meilleures conditions, on obtient un rendement de 40 0.0 environ du poids de l'anhydride camphorique employé. Le corps obtenu est un solide, incolore et inodore. Il cristallise en prismes appartenant au type clinorhombique fondant à 132-133° et bouillant sans décomposition à 247-249° à la pression habituelle.

Il est volatil avant 100° et avec la vapeur d'eau avec une odeur camphrée particulière. C'est un acide assez énergique donnant des sels bien définis et des éthers.

Il est sensible à la phthaléine, au tournesol, insensible au méthyl-orange.

Il est très soluble dans *tous* les solvants organiques, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude. Très soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide acétique d'où l'eau le précipite sans altération.

L'analyse élémentaire, l'analyse du sel d'argent et les titrages alcalimétriques qui suivent lui assignent la formule



Combustion.

	I.	II.
Matière employée.....	0,2355 ^{gr}	0,2093 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,5957	0,5370
Eau.....	0,1943	0,1705

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^2$.
	I.	II.	
C.....	69.40	70.00	70.10
H.....	9.11	9.09	9.01

Analyse du sel d'argent.

Matière employée.....	0,1673 ^{gr}
Ag.....	0,0688

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^2\text{Ag}$.
Ag.....	41.10	41.34

Titration alcalimétrique.

1. 5^{cc} alcool + 10^{cc} SO^3H^2 décinormal + 40^{cc} H^2O exigent pour la saturation 9^{cc},7 KOH ;
- 5^{cc} alcool + 0^{gr},139 matière + 40^{cc} H^2O exigent pour la saturation 8^{cc},5 KOH.

II. 5^{cc} alcool + 10^{cc} SO⁴H² décinormal + 40^{cc} H²O exigent pour la saturation 10^{cc},4 KOH;

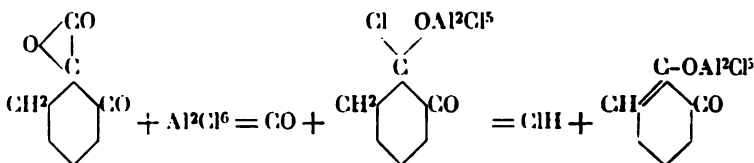
5^{cc} alcool + 0^{gr},1696 matière + 40^{cc} H²O exigent pour la saturation 9^{cc},6 KOH.

Ce qui donne pour le poids moléculaire de l'acide :

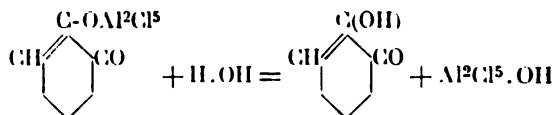
	Trouvé.		Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ³ .
	I.	II.	
Poids moléculaire...	158,6	156,6	154

Théorie de la formation de l'acide C⁹H¹⁴O³.

On peut facilement se rendre compte de la formation de l'acide C⁹H¹⁴O³ de la manière suivante :



L'action ultérieure de l'eau sur ce dernier composé donnant finalement :



Dans tout ceci, nous avons admis pour l'anhydride camphorique la formule de M. Friedel.

L'acide obtenu apparaît alors, non comme un acide véritable renfermant le groupe fonctionnel -CO²H, mais comme un alcool-cétone fonctionnant comme acide grâce au voisinage des deux groupes -CO- C(OH) et aussi à la présence de la double liaison voisine CH=C(OH)-.

Nous discuterons plus loin cette formule de constitution.

Mais dès à présent, nous constatons que cette formule C⁹H¹⁴O³ a déjà été donnée par M. Woringer à un acide qu'il a appelé acide lauronique et qu'il obtient par la distillation sèche de l'acide camphanique C¹⁰H¹⁴O⁴ (*Ann. chem.*, t. 227, p. 1).

Si l'on compare les propriétés de l'acide lauronique et de celui dont nous venons d'indiquer l'obtention, on ne peut songer un seul instant à l'identification. On a en effet :

	ACIDE LACTONIQUE.	Acide $C^9H^{14}O^2$.
Point de fusion.....	Liquide.	132-133°
Point d'ébullition.....	233-235°, se transforme en son isomère la campho-lactone.	217-241° sans décomposition.
Solubilité dans l'eau.....	Assez soluble.	Insoluble.

Ce sont donc bien deux corps différents.

Sels de l'acide $C^9H^{14}O^2$. — Nous n'avons pas fait d'étude particulière des sels, mais nous les avons obtenus accidentellement.

Les sels de sodium, potassium, baryum, calcium sont très solubles dans l'eau et l'alcool étendu. Il en est de même des sels de manganèse et de nickel.

Les sels de plomb, zinc, cuivre, cobalt sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

Le sel d'argent est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont indécomposables par l'acide carbonique, mais le sel ammoniacal est totalement dissocié quand on cherche à évaporer sa solution aqueuse.

Éthers.

L'acide $C^9H^{14}O^2$ s'éthérifie facilement par la méthode de Meyer. Les éthers obtenus sont des liquides plus légers que l'eau. La potasse aqueuse bouillante est sans action sur eux; mais la potasse alcoolique les saponifie aisément après une heure de chauffe au réfrigérant à reflux.

L'acide sulfurique concentré les saponifie instantanément.

Éther méthylique $C^9H^{13}O.OCH^3$. — On sature d'acide chlorhydrique sec une dissolution de 15 grammes d'acide dans 70 centimètres cubes d'alcool méthylique pur. On chauffe ensuite le produit en tubes scellés à 100° pendant deux heures. On lave le contenu des tubes avec de l'eau, on sèche sur du carbonate de potasse et on distille.

L'éther méthylique est un liquide mobile, incolore, d'une odeur particulière, comme poivrée et non désagréable.

Il bout à 203-204° à la pression normale et sans décomposition.

Combustion.

Matière employée.....	0,1410 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,3675
Eau.....	0,1230

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}O.OCH^3$
C.....	71.07	71.40
H.....	9.60	9.52

Éther éthylique $C^9H^{13}O.OCH^3$. — On l'obtient comme l'éther méthylrique ; mais il est nécessaire de chauffer en tubes scellés à 120° pendant deux heures.

Liquide incolore, assez mobile. Il bout à 214° à la pression normale et sans altération.

Combustion.

Matière employée.....	0,1729 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,4620
Eau.....	0,1317

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}O.OCH^3$
C.....	72.80	72.53
H.....	9.74	9.89

Éther propylique normal $C^9H^{13}O.OCH^3$. — Il se prépare comme le précédent. Chauffer ensuite à 130° pendant deux heures.

Liquide incolore, odeur faible. Il bout à 232-235° à la pression normale sans décomposition.

Combustion.

Matière employée.....	0,1400 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,3770
Eau.....	0,1335

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}O.OCH^3$
C.....	73.42	73.40
H.....	10.60	10.20

Éther isobutylique $C^9H^{13}O.OCH^3$. — On l'obtient comme les précédents (chauffer seulement deux heures à 140°).

Liquide incolore un peu huileux, odeur faible. Il bout à 241-243° à la pression normale sans altération aucune.

Combustion.

Matière employée.....	0,1280 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,3462
Eau.....	0,1210

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}O.Cl^H$.
C.	73.70	74.20
H.	10.50	10.47

Chlorure d'acide $C^9H^{13}OCl$. — On ajoute peu à peu 45 grammes d'acide à 65 grammes de pentachlorure de phosphore placé dans un ballon.

La réaction se fait d'elle-même, il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et le tout devient liquide. On distille alors. L'oxy-chlorure de phosphore passe vers 110° .

A ce moment, on laisse légèrement refroidir et on distille dans le vide. Le produit passe à $100-102^\circ$ ($H = 30^{mm}$).

Le rendement est excellent.

Liquide incolore, mobile; il ne fume pas à l'air. Bout avec une décomposition notable à $212-214^\circ$ ($H = 760$) et sans décomposition à $100-102^\circ$ ($H = 30^{mm}$).

Dosage du chlore.

Matière employée.	0,4350 ^{gr}
AgCl	0,3659

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{13}OCl$.
Cl.	20.80	20.50

Le chlorure $C^9H^{13}OCl$ possède toutes les propriétés des chlorures d'acides en général. L'eau le décompose assez facilement. Avec les alcools il donne instantanément les éthers.

Avec l'ammoniaque, l'aniline et la phénylhydrazine, il donne respectivement l'amide, l'anilide et l'hydrazide.

Amide $C^9H^{13}OAzH^2$. — On fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans le chlorure étendu de 10 fois son volume d'éther anhydre. On refroidit bien.

On sépare le précipité de chlorure ammonique et après avoir chassé l'éther, on fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole.

On peut aussi verser le chlorure dans la solution aqueuse d'ammoniaque en agitant fortement. Mais dans ce cas il se forme de notables quantités de sel ammoniacal de l'acide.

Très beaux cristaux clinorhombiques fondant à $129-130^\circ$. Très peu solubles dans l'eau et l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse aqueuse ou alcoolique bouillante, l'acide sulfurique concentré ne saponifient pas l'amide.

Dosage de l'azote.

Matière employée.....	0 ^{gr} , 307
Volume d'azote recueilli.....	25 ^{cc}
Température.....	20°
Pression.....	756 ^{mm}

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹³ OAzH ⁵ .
Az.....	9.21	9.15

Anilide C⁹H¹³OAzHC⁶H⁵. — On verse lentement et en agitant bien 6^{gr}, 2 d'aniline dans une dissolution bien refroidie de 5^{gr}, 7 de chlorure dans 10 fois son volume d'éther anhydre.

On évapore l'éther, on reprend par l'eau qui dissout le chlorhydrate d'aniline. Finalement on fait cristalliser dans l'alcool étendu.

Longs prismes appartenant au type clinorhombique fondant à 104°, solubles dans l'alcool, l'éther, très peu solubles dans l'éther de pétrole.

La potasse alcoolique ne saponifie pas l'anilide.

Dosage de l'azote.

Matière employée.....	0 ^{gr} , 266
Azote recueilli.....	12 ^{cc} , 2
Température.....	18°
Pression.....	760 ^{mm}

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹³ OAzHC ⁶ H ⁵ .
Az.....	6.20	6.11

Hydrazide C⁹H¹³O. AzH. AzH. C⁶H⁵. — On la prépare en suivant la même marche que pour l'anilide, avec 5^{gr}, 7 de chlorure et 7^{gr}, 2 de phénylhydrazine.

Très beaux cristaux appartenant au type clinorhombique, fondant à 130° et solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther de pétrole.

La potasse alcoolique ne saponifie pas l'hydrazide.

Dosage de l'azote.

Matière employée.....	0 ^{gr} , 241
Azote recueilli.....	20 ^{cc} , 8
Température.....	15°
Pression.....	773 ^{mm}

soit en centièmes :

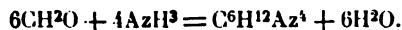
	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}OAzH.AzHC^2H^4$.
Az.....	11.50	11.47

Nous continuons cette étude, et, dans une prochaine note nous examinerons quelques réactions intéressantes du composé $C^6H^{12}O^2$ se rapportant à sa constitution même. Nous essayerons d'en déduire quelques considérations théoriques. En terminant la première partie de ce travail qu'il nous soit permis de remercier bien vivement M. le professeur Bürcker dont la bienveillance a été pour nous un appui précieux dans le cours de cette étude.

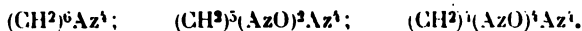
(Travail fait au laboratoire de chimie du Val-de-Grâce).

**N° 192. — Hexaméthylène-amine et ses dérivés nitrosés :
thermochimie; par M. Marcel DELÉPINE.**

L'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4$ résulte de l'union de l'ammoniaque et de l'aldéhyde formique avec élimination d'eau :



Elle donne, sous l'influence de l'acide nitreux, un premier dérivé nitrosé, la dinitrosopentaméthylènetétramine $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$ (1), et un second $(CH^2-AzO.Az)^n$ où $n=3$ d'après MM. Mayer (1), Dudden et Scharff (2). Nous prendrons 4 pour avoir la série régulière :



Hexaméthylène-amine. — La base, purifiée par cristallisation dans l'alcool absolu, se présentait sous forme de brillants dodécaèdres rhomboïdaux, de composition théorique. Elle brûle assez mal dans la bombe calorimétrique et charbonne si l'on dépasse trop 0° , 75. J'ai trouvé :

		Chaleur de combustion de 1 gramme.
Substance brûlée.....	gr 0,6063	cal 7189,48
— —	0,7050	7203,17
— —	0,6566	7192,85
— —	0,7650	7155,95
Moyenne.....		7185,36

(1) *Bull.*, t. 1, p. 385 et 387.

(2) *Ibid.*, t. 16, p. 433; *Lieb. Ann. Ch.*, t. 233, p. 318.

soit, pour 1 mol. = 140 gr.

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	1005Cal, 85	1006Cal, 53

et chaleur de formation à partir des éléments :

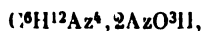


Sa chaleur de dissolution dans l'eau à 15°, pour 1 molécule dans 1^{lit}, 5 à 2^{lit}, 5 m'a donné :

4Cal, 80; 4Cal, 76; 4Cal, 84. Moyenne : 4Cal, 80,

soit, pour la chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine dissoute — 21, Cal, 93.

Ces nombres ont été vérifiés par la détermination de la chaleur de combustion du dinitrate d'hexaméthylène-amine



corps facile à préparer et brûlant très facilement. Il est même remarquable d'observer que ce corps, qui contient 47.37 0/0 d'acide azotique (trouvé 47.58) brûle en ne donnant que fort peu de cet acide : le maximum observé a été de 0^{gr}, 066. J'ai trouvé les chiffres suivants :

		Chaleur de combustion de 1 gramme.
Substance.....	1 ^{gr} , 3980	3597,5 ^{cal}
—	1,5809	3600,3
—	1,6020	3596,5
Moyenne.....		3598,8

soit pour 1 molécule $C^6H^{12}Az^3.2AzO^3H = 266$ grammes :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	957Cal, 28	955Cal, 86

D'où, chaleur de formation à partir des éléments :

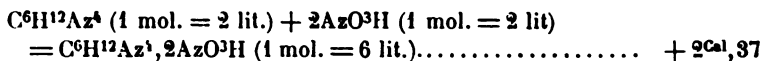


D'autre part, j'ai trouvé pour la chaleur de dissolution de ce dinitrate, dans l'eau à 15° environ :

— 14Cal, 14 et — 14Cal, 37. Moyenne : — 14Cal, 26

pour 1 mol. = 10 lit. dans le premier cas, et 1 mol. = 6 lit. dans le second; dans ce dernier cas, l'addition de 4 nouveaux litres

d'eau n'a produit aucun effet thermique, ce qui devait être; j'ai aussi trouvé que



ce nombre étant la moyenne de deux expériences ayant donné $2\text{Cal}, 35$ et $2\text{Cal}, 39$. Sachant que l'acide azotique dissous formé à partir des éléments gazeux, dégage $48\text{Cal}, 8$ par molécule, on trouve, en réunissant toutes ces données à la valeur $-21\text{Cal}, 93$ représentant la chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine dissoute, que la chaleur de formation *calculée* du dinitrate d'hexaméthylène-amine solide est :

$$-21,93 + 48,8 \times 2 + 2,37 + 14,26 = +92\text{Cal}, 80,$$

au lieu du chiffre expérimental $92\text{Cal}, 94$. La concordance est satisfaisante, surtout si l'on considère la grandeur énorme des chaleurs de combustion.

On peut donc admettre le chiffre $1006\text{Cal}, 5$ pour chaleur de combustion de l'hexaméthylène-amine solide. Je rappellerai que j'ai considéré ce corps comme formé de groupes CH^3 liés des deux côtés à l'azote dans les proportions conformes aux valencés (1); MM. Dudden et Scharff (2) ont proposé une autre formule qui remplit également cette condition. Il était intéressant de voir quelle serait alors la chaleur de combustion de ce groupe CH^3 et si elle différerait beaucoup des valeurs que M. Matignon (3) lui a attribuées suivant qu'il est relié au carbone $\text{C}-\text{CH}^3-\text{C}$ ou H ou à l'azote $\text{Az}-\text{CH}^3-\text{C}$ ou H ; dans le premier cas, on a 156 calories; dans le second, une valeur plus grande: 164-165 calories. Il semble qu'ici la double liaison azotée ait encore augmenté cette valeur, puisqu'on trouve $1/8 \ 1006,5 = 167\text{Cal}, 75$.

Dinitrosopentaméthylènetétramine $(\text{CH}^3)^5(\text{AzO})^2\text{Az}^4$. — Corps facile à préparer. J'ai trouvé les chaleurs de combustions suivantes :

		Chaleur de combustion de 1 gramme.
Substance.....	$1,0857$	$4697,7$
—	$1,0333$	$4690,9$
Moyenne.....		$4694,3$

(1) *Bull.* t. 13, p. 128.

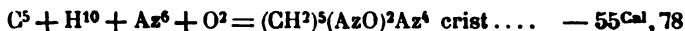
(2) *Ibid.*, t. 16, p. 433.

(3) *Thèse*. Faculté des sciences de Paris, 1892.

soit pour 1 mol. = 186 gr.

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	873Cal, 14	872Cal, 28

De ce dernier chiffre on déduit



Nitrosométhylèneamine ($CH^2 = Az - AzO$)⁴. — Très facile à purifier et s'obtenant en gros cristaux fusibles à 105° par évaporation spontanée de la solution acétonique. Ce corps m'a donné :

		Chaleur de combustion de 1 gramme.
Substance.....	1,4778	3218,3
—	1,1331	3216,6
—	0,7204	3227,9
Moyenne.....		3220,9

soit pour 1 mol. = 232 gr.

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion.....	747Cal, 24	745Cal, 96

et, par conséquent, pour chaleur de formation :



On voit que le remplacement successif des CH^2 par $2AzO$ diminue notablement la chaleur de formation de ces corps et la rend fortement endothermique. Aussi, tandis que l'hexaméthylène-amine est relativement stable et peut même être distillée dans le vide (bien que difficilement; à 180° soutenus, elle subit une décomposition sur laquelle j'espère pouvoir revenir quoique les résultats en soient très délicats à tirer), les deux nitrosodérivés chauffés ne tardent pas à se boursoufler considérablement en dégageant d'énormes quantités de gaz. Je rappellerai même que j'ai signalé que le produit $C^6H^{10}Az^6O^2 + I^2$ est explosif à 66°, le bromure qui y correspond déflagrant à la température ordinaire dès qu'il est sec.

On pourra aussi observer que la deuxième substitution produit une diminution plus considérable que la première :

$(CH^2)^6Az^4$	} diff. $2AzO - CH^2$ } même diff.	— 26,73	} diff. 29,06 } diff. 35,98
$(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$		— 55,78	
$(CH^2)^4(AzO)^4Az^4$		— 91,76	

D'autre part, si l'on considère que le second terme est la $1/2$

somme des deux autres, on a trouvé que sa chaleur de combustion est $872^{\text{cal}},28$ au lieu de $1/2 (1006,53 + 745,96) = 876^{\text{cal}},25$.

N° 193. — Sur le dosage des acides lactique et succinique libres dans les vins; par M. J.-A. MULLER.

I. — Pour doser l'acide succinique dans un vin, on se contente souvent d'évaporer un certain volume de ce liquide dans le vide sec et de prendre le titre acidimétrique, — qu'on exprime ensuite en acide succinique, — de l'extrait éthéré provenant de l'épuisement de ce résidu par l'éther absolu. Mais en présence de l'acide lactique, la solution éthérée contient, en outre, ainsi qu'on le verra plus loin, la majeure partie de ce dernier acide, et le titre trouvé représente alors la somme des titres dus aux acides succinique et lactique contenus dans cette solution.

II. — L'acide lactique se sépare facilement d'avec l'acide succinique en transformant le mélange des deux acides en leurs sels barytiques, puis reprenant le mélange de ces sels par l'alcool à 80-83 0/0, où le lactate de baryum seul se dissout, tandis que le succinate y est presque complètement insoluble (1).

III. — Je me suis proposé de vérifier le degré d'exactitude qu'on peut espérer atteindre en épuisant le résidu sec d'un vin par l'éther absolu, puis séparant, comme on vient de le dire, pour les doser ensuite, les acides lactique et succinique contenus dans la solution éthérée.

IV. — L'appareil d'épuisement dont je me servais se composait d'un ballon d'un demi-litre surmonté d'un réfrigérant à serpent. Le ballon contenait environ 130 centimètres cubes d'éther absolu (2); le liquide condensé s'égouttait sur la masse à épuiser, laquelle masse était contenue dans un gros tube à essais portant à sa partie inférieure un trou bouché par un tampon de ouate; ce tube était suspendu, dans le col du ballon, à l'aide d'un fil de platine dont l'une des extrémités était fichée dans le bouchon en liège fin du ballon.

J'opérais sur 50 centimètres cubes de vin auxquels j'ajoutais des

(1) En dissolvant du succinate neutre de baryum dans 4 centimètres cubes d'eau, puis ajoutant 20 centimètres cubes d'alcool absolu et séparant au bout de quelques heures le précipité du liquide, j'ai trouvé dans ce dernier une quantité de baryum correspondant à $0^{\text{mg}},0007$ de BaSO_4 .

(2) Obtenu en laissant de l'éther ordinaire en contact, pendant une quinzaine de jours, avec une grande masse de sodium coupé en tranches minces, puis distillant le liquide au bout de ce temps.

quantités connues d'acides lactique et succinique, ainsi que 12 grammes environ de sable quartzeux pur.

V.—L'évaporation se faisait dans le vide (1), sur l'acide sulfurique, puis l'on desséchait le résidu pendant trois jours sur l'anhydride phosphorique, toujours dans le vide. Le résidu sec se présentait dans ce cas sous forme d'une masse compacte qu'on détachait du vase pour la triturer, une dizaine de fois, en présence d'éther, dans un mortier en biscuit, en ayant soin de filtrer le liquide d'épuisement, à travers un petit filtre, dans le ballon même devant servir à l'épuisement ultérieur à l'appareil à reflux. Ce dernier épuisement durait environ sept heures; au bout de ce temps, la masse était triturée une seconde fois en présence d'éther, puis on lui faisait subir une nouvel épuisement à chaud pendant six heures. Le liquide éthéré était alors distillé (2) et le résidu, après dissolution dans l'eau pure, titré à l'aide d'une liqueur de baryte en présence de phénolphthaléine comme indicateur. Ce titrage était fait à chaud et l'on versait de la liqueur de baryte jusqu'à persistance de la teinte rose, même après une ébullition de quelques minutes. Le liquide neutre était ensuite évaporé à sec, au bain-marie, puis le résidu dissous dans 5 centimètres cubes d'eau chaude qu'on additionnait, après refroidissement, de 25 centimètres cubes d'alcool absolu; au bout de quelques heures l'on filtrait, lavait le précipité à l'alcool à 80° et dosait le baryum (à l'état de sulfate) dans le liquide filtré et le résidu insoluble.

VI. — Voici les résultats de trois expériences faites en suivant exactement la marche qu'on vient d'indiquer :

TABLEAU

(1) Il s'agit ici du vide relatif donné par une trompe à eau. L'évaporation se faisait vers 25° de température dans une cuvette plate, peu profonde, d'environ 12 centimètres de longueur sur 8 de largeur.

(2) Je me suis assuré qu'en distillant lentement le liquide éthéré, le résidu présentait exactement le même titre acidimétrique qu'en laissant ce liquide s'évaporer spontanément à l'air, dans une capsule.

MÉLANGES ANALYSÉS.	Titre du résidu (en H^2SO^4) du liquide éthéré.	Poids de $BaSO^4$ correspondant		Acidité (en H^2SO^4) due		Acidité totale (1).
		à l'acide lactique.	à l'acide succinique.	à l'acide lactique.	à l'acide succinique.	
I. Vin normal, plus $0^{sr},1502$ d'ac. lactique et $0^{sr},0967$ d'ac. succinique..	gr 0,1477	gr 0,1591	gr 0,1950	gr 0,0669	gr 0,0890	gr 0,1489
II. Vin normal, plus $0^{sr},3000$ d'ac. lactique et $0^{sr},1530$ d'ac. succinique..	0,3440	0,3608	0,3333	0,1097	0,1336	0,2453
III. Vin normal, plus $0^{sr},2704$ d'ac. lactique et $0^{sr},1738$ d'ac. succinique..	0,2840	0,3130	0,3688	0,1316	0,1531	0,2867

(1) La concordance entre l'acidité totale déduite des poids de sulfate de baryum et celle résultant du titre du résidu du liquide éthéré ne peut être obtenue qu'en employant une baryte rigoureusement exempte d'alcalis. J'avais soumis à cinq cristallisations successives la baryte qui m'a servi à préparer ma liqueur.

Il est facile de déduire des résultats consignés sur ce tableau les quantités d'acides lactique et succinique trouvées dans chacun des mélanges analysés, mais les nombres ainsi obtenus ne représenteront pas les poids réels de ces acides.

VII. — Il résulte, en effet, d'une étude complète du vin normal ayant servi à faire ces expériences, — étude dont je publierai ultérieurement les résultats, — que ce vin contenait, par litre, $0^{sr},715$ d'acide succinique et $1^{sr},413$ d'acide lactique. Nous avons donc, pour les poids de ces acides contenus dans les mélanges analysés et ceux trouvés par expérience, les nombres suivants :

Mélanges analysés (contenant 50 ^{cc} de vin).	ACIDE LACTIQUE		ACIDE SUCCINIQUE	
	contenu dans le mélange.	Trouvé.	contenu dans le mélange.	Trouvé.
I.....	gr 0,2309	gr 0,1229	gr 0,1324	gr 0,0988
II.....	0,2707	0,3015	0,1867	0,1632
III.....	0,3411	0,2418	0,3065	0,1868

D'après ces nombres, le rapport moyen des poids d'acides con-

tenus dans les mélanges aux poids trouvés par expérience est égal à 1,5 pour l'acide lactique et 1,2 pour l'acide succinique. En prenant la moyenne des deux dernières expériences seulement, ces rapports tombent respectivement à 1,38 pour le premier de ces acides et 1,13 pour le second.

En ce qui concerne l'acide lactique, les différences observées entre les poids d'acide contenus dans les mélanges et les poids trouvés par expérience, sont dues principalement à la volatilisation de cet acide dès la température ordinaire, — ainsi qu'on le verra dans la note suivante, — volatilisation qui s'est faite en majeure partie pendant la dessiccation dans le vide sec du résidu provenant de l'évaporation de ces mélanges. Cependant, les poids d'acide succinique déduits des précipités barytiques insolubles dans l'alcool à 80-83 0/0 ne représentent pas non plus la totalité de l'acide succinique contenu dans les liquides analysés; mais, comme on vient de le voir, les différences trouvées sont notablement plus faibles que celles relatives à l'acide lactique.

N° 194. — Sur la volatilisation de l'acide lactique et de ses anhydrides à la température ordinaire et sur l'entraînement de l'acide lactique par la vapeur d'eau; par M. J.-A. MULLER.

I. — On sait, depuis les recherches de M. Wislicénus (1), que l'acide lactique subit assez facilement, dès la température ordinaire et dans l'air sec, une déshydratation partielle avec formation d'anhydride lactique et qu'il peut même se former, dans ce cas, une certaine quantité de lactide (2). Or, j'ai observé que non seulement il y avait, dans ces conditions, formation d'anhydrides lactiques, mais qu'une certaine quantité de l'acide ou de ses anhydrides sont volatilisés.

II. — Ainsi, en évaporant sur l'acide sulfurique, dans deux capsules identiques, un même volume de 5^{cc},012 d'une solution d'acide lactique (3), puis en maintenant les résidus dans le vide, en présence de potasse solide, pendant quatre jours, pour l'une des capsules, et onze jours, pour l'autre, l'on trouva les résultats suivants

(1) *Liebig's Annalen*, t. 164, p. 181.

(2) *Ibid.*, t. 164, p. 189.

(3) Cette solution avait été maintenue pendant deux jours vers 90° afin de transformer en acide lactique la totalité, ou sensiblement, de l'anhydride lactique que contenait l'acide sirupeux employé.

en titrant la solution primitive d'acide lactique et les résidus restés dans les deux capsules :

	Titre à froid (1) t.	Titre à chaud (2) t'.	Valeur de $\frac{t}{t'}$.
Solution d'acide lactique	0 ^{gr} ,1271	0 ^{gr} ,1280	0,9930
Résidus } après 4 jours...	0 ^{gr} ,1089	0 ^{gr} ,1168	0,9324
dans le vide sec } après 11 jours...	0 ^{gr} ,0931	0 ^{gr} ,1063	0,8758

(1) Tous les titres sont évalués en grammes d'acide sulfurique.
 Pour faire les titres à froid, l'on ajoutait à la solution, additionnée de quelques gouttes de teinture de phénolphthaléine, de la liqueur de baryte jusqu'à persistance de la teinte rose, pendant quelque temps, à la température ordinaire.
 (2) Les titres à chaud s'obtenaient en ajoutant un léger excès de liqueur de baryte puis maintenant, pendant quelques minutes, le mélange à une douce ébullition dans un petit matras en verre d'ébona muni d'un tube effilé; enfin on revenait avec une liqueur titrée d'acide sulfurique.

Ainsi, pendant les quatre premiers jours que l'un des résidus avait été maintenu dans le vide, il a perdu

$$0^{\text{gr}},1280 - 0^{\text{gr}},1168 = 0^{\text{gr}},0112$$

de son titre primitif, soit 0^{gr},0028 en moyenne par jour; durant les sept jours suivants, le second résidu en a encore perdu 0^{gr},0105, soit seulement 0^{gr},0015, en moyenne, par jour.

Tandis que la solution d'acide lactique employée était sensiblement dépourvue d'anhydride, — puisque, pour cette solution, la valeur du rapport des titres à froid et à chaud était à peu près égale à l'unité — les résidus, après quatre et onze jours dans le vide sec, contenaient déjà de notables quantités d'anhydride lactique.

III. — J'ai fait une série d'expériences analogues aux essais précédents, mais en employant une solution éthérée d'acide lactique.

Dans quatre capsules semblables, l'on mit un volume de 10^{cc},06 d'une solution sirupeuse d'acide lactique dans l'éther absolu. On laissa l'éther s'évaporer à l'air libre assez sec, à la température ordinaire (23°). Après vingt-quatre heures, l'on titra le contenu de l'une des capsules, tandis que les trois autres furent mises sous cloche, en présence de potasse solide, et maintenues dans le vide pendant quatre, onze et dix-huit jours, puis l'on titra les résidus.

Voici les résultats de ces expériences :

	Titre à froid t.	Titre à chaud t'.	Valeur de $\frac{t}{t'}$.	DIFFÉRENCE entre les titres à chaud.	Perte moyenne de titre par jour.
Résidu de l'évaporation à l'air..	gr 0,0724	gr 0,0641	0,7800	gr "	gr "
Résidus	0,0689	0,0603	0,7630	0,0086	0,00065
dans le vide sec { après 4 jours..	0,0610	0,0633	0,7323	0,0070	0,00100
après 11 jours..	0,0587	0,0779	0,6765	0,0054	0,00077
après 18 jours..					

IV. — Comme on le voit, d'après l'ensemble des expériences précédentes, la volatilisation de l'acide lactique (1) est d'autant plus faible, — toutes choses égales d'ailleurs, — que les résidus sont plus riches en anhydride lactique. Ce dernier composé est du reste à peu près fixe à la température ordinaire. En effet, en évaporant 10^{cc},06 d'une solution étherée d'anhydride lactique, puis desséchant le résidu dans le vide sec, ce résidu pesait 0^{gr},1511; maintenu ensuite pendant vingt-cinq jours dans le vide (en présence de KHO), ce résidu ne perdit que 0^{gr},0023 de son poids.

V. — Par contre, la lactide (2) est assez volatile à froid. En effet, en évaporant deux volumes égaux d'une même solution de lactide dans l'éther absolu, les résidus secs pesaient respectivement 0^{gr},1406 et 0^{gr},1405; après treize jours dans le vide, en présence de potasse, le premier de ces résidus perdit 0^{gr},0046 de son poids et, après quarante-neuf jours dans les mêmes conditions, le second résidu de lactide en perdit 0^{gr},0246.

VI. — Même à la température de l'ébullition, les solutions d'acide lactique ne perdent qu'une faible quantité de cet acide (3) et la fraction d'acide lactique entraîné, à chaque instant, par un même poids de vapeur, est très sensiblement proportionnelle à la richesse de la solution en acide lactique, ainsi que le montrent les résultats suivants qui ont été obtenus en distillant dans une cornue, à la pression ordinaire, 200 centimètres cubes d'une solution d'acide

(1) Dans tous ces essais il s'agit d'acide lactique ordinaire de fermentation.

(2) La lactide que j'avais préparée fondait à 125° (Beilstein donne 124°,5); sa solution alcoolique était neutre au tournesol. Au titrage, 0^{gr},1016 de ce produit équivalaient à 0^{gr},0692 H⁺SO⁴; le calcul pour C⁶H⁸O⁴ donne 0^{gr},0691.

(3) Berzélius avait déjà observé qu'en faisant bouillir une solution d'acide lactique, les vapeurs renferment une certaine quantité de cet acide (*Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 46, p. 420).

lactique renfermant 9^{rr},348 de cet acide et en titrant les fractions successives du liquide distillé :

Volume du liquide distillé. <i>v</i> .	Poids d'acide lactique contenu dans le volume <i>v</i> . <i>p</i> .	Constante de proportionnalité. <i>k</i> (1).
37,7	0,0104	0,0054
69,1	0,0212	0,0054
90,9	0,0297	0,0053
127,2	0,0480	0,0051
157,5	0,0718	0,0050
178,4	0,1045	0,0051
190,4	0,1583	0,0056

Ainsi, les solutions d'acide lactique peuvent être concentrées, même à chaud, sans perdre de notables quantités de cet acide; à froid, ces pertes sont nécessairement bien moindres et probablement tout à fait négligeables.

VII. — Les pertes de titre qu'éprouvent les solutions plus ou moins concentrées d'acide lactique exposées dans l'air sec ou dans le vide ne sont donc pas dues à un entraînement de cet acide par la vapeur de l'eau en excès et encore moins par celle provenant de la déshydratation de l'acide avec formation d'anhydrides, mais ces pertes doivent être attribuées entièrement, ou à peu près, à la volatilité propre de l'acide lactique. MM. F. Kraft et W. A. Dyes ont d'ailleurs trouvé (2) que l'acide lactique pur et cristallisé entre en ébullition à 82-85° sous la pression de 0^{mm},5 à 1 millimètre de mercure et qu'il peut être distillé dans ces conditions.

VIII. — Bien que faible à la température ordinaire, la volatilité de l'acide lactique permet cependant d'expliquer les différences trouvées dans le dosage de cet acide par la méthode exposée dans

(1) En supposant qu'à chaque instant la richesse en acide lactique $\frac{dp}{dv}$ du liquide qui distille soit proportionnelle à la richesse $\frac{P-p}{V-v}$ du liquide restant dans la cornue, l'on a :

$$\frac{dp}{dv} = k \frac{P-p}{V-v};$$

k étant une constante. En intégrant cette équation et en remarquant que pour *v* = 0 l'on a *p* = 0, on trouve :

$$k = \frac{\log P - \log (P-p)}{\log V - \log (V-v)}.$$

Dans le cas de l'expérience précédente, *P* = 9^{rr},348 et *V* = 200^{rr}.

(2) *D. ch. G.*, t. 23, p. 2590.

la note précédente, car, ainsi qu'on l'a dit dans cette note, l'évaporation du vin se fait en présence de sable quartzeux dans un vase à large surface : ce qui facilite considérablement l'évaporation des corps, même peu volatils, contenus dans le résidu sec.

N° 195.—Sur l'acide lactique contenu dans les vins d'Algérie;
par **M. J.-A. MULLER.**

I. — Il y a deux ans, j'ai eu l'occasion d'analyser un certain nombre de vins rouges provenant de différentes régions vinicoles des départements d'Alger et d'Oran.

Si je relate ici les résultats de ces analyses, c'est surtout pour insister sur la quantité, souvent anormale, d'acide lactique trouvée dans certains de ces vins.

II. — Les acides lactique et succinique ont été dosés, dans ces vins, en suivant, à peu de chose près, la méthode que je viens d'indiquer dans l'une des notes précédentes (1).

La mannite, les résidus fixes, l'acidité due aux acides fixes et volatils ont été dosés par des méthodes que j'avais publiées antérieurement dans ce *Bulletin* (2). La glycérine a été dosée par la méthode de Pasteur et le tartre par la méthode de MM. Berthelot et Fleurieu (3). Le glucose a été dosé sur le vin préalablement neutralisé par la soude et décoloré par le noir animal, en se servant de la liqueur de Fehling et en pesant l'oxydure de cuivre formé. Enfin, pour doser l'alcool, on se sert d'un appareil Rousseau et Lelièvre et d'un alcoomètre que j'avais préalablement vérifié (4).

III. — Voici les résultats de ces analyses :

TABEAU

(1) Dans les résultats de ces analyses publiés dans l'*Algérie agricole* (numéro du 15 janvier 1895), les nombres afférents à ces acides sont ceux obtenus directement, sans aucune correction.

L'on a vu dans la note dont il s'agit que la quantité d'acide lactique ainsi trouvée doit être multipliée par 1,5, et celle de l'acide succinique, par 1,2 : ces corrections ont été faites sur le tableau suivant.

(2) T. 11 (1894), p. 329 et 1073; t. 7 (1892), p. 830; t. 9 (1893), p. 6 et 592.

(3) La somme du tartre et de l'acide tartrique libre a été dosée par la même méthode, après addition au vin d'une petite quantité d'acétate de potassium.

(4) Sur la vérification des alcoomètres de précision (*Bull.*, t. 7, p. 492; 1892).

Composition des vins rouges de différentes régions viticoles des départements d'Alger et d'Oran (1).

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	J.	K.	L.	M.	N.
Alcool 0/0, en volume.....	10.17	11.05	10.35	11.05	9.85	11.05	11.10	10.30	12.66	12.31	11.51	10.24	12.00	11.75
Glycérine.....	8.25	7.30	6.00	6.92	6.36	8.02	7.04	6.84	7.32	9.30	6.58	6.22	8.46	7.90
Mannite.....	5.74	3.26	3.93	2.90	0.80	4.24	3.66	1.14	1.09	1.16	1.53	0.69	5.80	1.36
Matières réductrices en glucose.....	»	4.30	2.40	2.54	»	2.60	2.38	2.31	7.13	4.00	2.10	1.77	3.11	2.37
Acidité due aux acides volatils.....	3.19	1.98	2.03	1.34	1.36	1.80	2.46	3.00	1.88	1.32	2.90	1.50	1.96	2.44
Acidité due aux acides fixes et aux sels.....	3.87	5.37	4.37	6.33	4.68	4.33	5.30	6.82	4.09	4.17	3.80	6.97	4.49	4.13
Acidité totale.....	7.06	7.33	6.40	7.67	6.04	6.12	7.76	9.82	5.97	5.49	6.00	8.17	6.45	6.57
Acide lactique.....	»	3.45	0.90	3.90	2.10	1.60	2.74	4.54	0.52	1.17	2.23	4.09	1.36	0.53
Acide succinique.....	»	1.50	0.66	1.49	1.08	1.21	1.12	1.60	0.71	0.90	0.95	1.49	0.86	1.02
Acide tartrique libre.....	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.06	0.09	0.04	0.04	0.04	0.60	0.00	0.06
Tartré.....	4.16	3.80	4.01	2.11	3.29	3.44	3.79	4.27	3.48	3.79	2.72	4.08	3.89	3.64
Résidu absolu, à 100°.....	29.48	25.32	22.24	26.04	20.00	25.60	25.16	26.40	25.26	24.59	25.00	22.96	31.70	23.82
Résidu dans le vide.....	»	23.46	20.40	35.46	29.14	26.60	23.98	28.90	23.94	26.80	47.36	33.46	43.00	33.14
Cendres.....	3.48	3.04	2.53	3.84	3.26	2.34	2.60	4.16	2.12	2.23	4.16	3.43	2.86	2.59
Carbonate de potasse des cendres.....	»	1.32	0.94	1.75	1.75	0.56	»	1.82	0.91	0.93	2.02	1.70	1.33	1.07
Chlorure de sodium des cendres.....	»	0.30	0.07	traces	0.24	0.05	»	0.13	0.26	0.06	0.46	0.18	0.11	0.23

(1) Ces régions sont : (A) Cherchel; (B) Marengo; (C) Fouka; (D) Boufarik; (E) Maison-Blanche; (F) Rouba; (G) Ménerville; (H) Compagnie viticole d'Amora, dans le département d'Alger; (I) Tiemcen; (J) Mansoura, près Tiemcen, (K) Sidi-Bel-Abbès; (L) Oran; (M) Mascara; (N) Mostaganem, dans le département d'Oran.

Les compositions de ces vins sont rapportées au litre, sauf en ce qui concerne l'alcool.

L'acidité due aux acides fixes et volatils est évaluée en grammes d'acide sulfurique; 11 en est de même de l'acidité totale.

IV. — Comme on le voit d'après les nombres consignés sur ce tableau, dans sept échantillons de vin sur 13 où l'on a dosé l'acide lactique, la quantité de cet acide par litre dépasse 2 grammes; dans quatre de ces échantillons, la proportion d'acide lactique oscille entre 3^{er},5 et 4^{er},5 : ce sont là des proportions anormales.

V. — MM. Gayon et Dubourg ont montré que le glucose et surtout le lévulose se transforment, sous l'action d'un ferment spécial, en mannite, acides lactique et acétique. D'après ces savants, 100 de lévulose donnent, dans ce cas (1) :

Mannite.....	72,0
Acide lactique.....	10,1
Acide acétique.....	15,1
Matières non dosées.....	2,8
	100,0

Or, en consultant le tableau de mes analyses, il est aisé de voir que la masse principale de l'acide lactique trouvé dans les vins analysés ne provient pas, en général, d'une fermentation mannitique du sucre de raisin, à l'exception peut-être des échantillons C et M où les proportions d'acide lactique, calculées d'après la mannite contenue dans ces vins et le dédoublement du lévulose ou du glucose tel qu'on l'a donné plus haut, sont respectivement égales à 0^{er},55 et 0^{er},82, alors que les quantités trouvées s'élèvent à 0^{er},89 et 1^{er},36.

VI. — Bien que renfermant, ou paraissant renfermer pour la plupart du moins, les filaments caractéristiques et si bien décrits par Pasteur (2) des vins atteints de la maladie de la tourne, les vins riches en acide lactique dont il s'agit n'étaient pas, à proprement parler, des vins tournés; car ils contenaient tous des proportions normales de tartre et de glycérine, et l'on sait que dans les vins tournés, ces composés sont en partie détruits, le tartre pouvant même disparaître complètement, dans certains cas.

Mais en jetant un coup d'œil sur le tableau précédent, l'on reconnaîtra que tous les vins analysés contenaient encore des quantités assez notables de glucose : il est donc probable, — contrairement à ce que je pensais quand j'ai fait ces analyses de vins, — que le ferment de la tourne avant d'attaquer la glycérine et le tartre, dédouble d'abord en acide lactique une partie plus ou moins

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. 8, p. 114; 1894.

(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 58, p. 144, fig. 8.

grande du sucre de raisin encore contenu dans le vin (1) et que ce n'est qu'après l'élimination complète, ou sensiblement complète de ce sucre, que la glycérine et le tartre sont peu à peu détruits. Le ferment de la tourne est du reste très répandu, ainsi que l'avait, depuis longtemps, observé Pasteur (2) ; et si, — comme il y a lieu de le penser, — ce ferment dédouble une partie du sucre de raisin en acide lactique, il est particulièrement nuisible en Algérie où l'élévation de la température empêche souvent la fermentation alcoolique de se faire complètement (3) et favorise ensuite le développement du ferment de maladie dans le vin contenant encore du sucre.

N° 196. — Dosage de l'acide phosphorique dans les eaux potables ; par M. Charles LEPIERRE.

Ayant eu à faire un grand nombre d'analyses d'eaux au point de vue de la potabilité, j'ai observé que les méthodes indiquées pour le dosage de l'acide phosphorique dans les eaux sont longues et peu pratiques.

On sait que le congrès de Bruxelles a fixé à 0^{me},5 la maximum quantité d'anhydride phosphorique, par litre.

Tout chiffre supérieur indique probablement une contamination de l'eau par des matières fécales ou urinaires.

La méthode la plus recommandée est celle de la pesée du phosphomolybdate d'ammonium ; remarquons tout d'abord que ce sel n'est pas entièrement insoluble dans l'eau, même en présence d'acide azotique ; 100 grammes d'eau peuvent dissoudre, suivant les auteurs 0^{me},02 à 0^{me},06 de phosphomolybdate d'ammonium.

Pour fixer les idées, prenons un litre d'eau et supposons que le volume en ait été réduit pour le dosage à 50 centimètres cubes. Ces 50 centimètres cubes pourront maintenir en dissolution de 1 à 3 centigrammes de phosphomolybdate d'ammonium, c'est-à-dire une quantité de l'ordre des grandeurs de l'élément à doser. Il

(1) La transformation des sucres contenus dans les vins, en acide lactique, a du reste depuis longtemps été indiquée par M. Béchamp (*C. R.*, t. 54, p. 1148). D'après le même auteur, la glycérine ne disparaît que quand le vin est profondément altéré (*loc. cit.*, p. 1151).

(2) *C. R.*, t. 60, p. 899. L'on sait d'ailleurs que pour détruire les ferments de maladie contenus dans les vins, Pasteur préconisa de chauffer ces liquides vers 65 à 75° en vases clos. C'est également dans le but d'éliminer ces ferments qu'on filtre les vins au travers de filtres en porcelaine déglourdie ou en amiante.

(3) En supposant, bien entendu, qu'on ne refroidisse pas le moût — préalablement étendu d'eau si c'est nécessaire — ou qu'on le refroidisse insuffisamment pendant la fermentation vive.

faudrait donc réduire encore plus le volume, ce qui n'est guère pratique pour les lavages subséquents du sel précipité.

Après un certain nombre d'expériences synthétiques, avec des quantités connues de phosphates, et sur lesquelles il serait trop long de m'étendre, j'ai vérifié les faits précédents. En outre, j'ai observé que la température de 40 à 50° recommandée pour ce dosage, soutenue pendant plusieurs jours, n'amène pas la précipitation des quantités de phosphomolybdate correspondant à moins de 10 milligrammes de P_2O_5 par litre. Les conditions de la précipitation étaient celles indiquées par MM. Villers et Borg (1).

Le procédé par pesée du phosphomolybdate ne saurait donc s'appliquer et j'ai alors songé au dosage colorimétrique. Tous les chimistes savent que le phosphomolybdate d'ammonium dissous en présence d' H_2AZO_3 donne des solutions jaunes. Or, il résulte des expériences que j'ai faites : 1° qu'à température égale l'intensité colorante est exactement proportionnelle à la richesse du liquide en acide phosphorique (il en est au moins ainsi jusqu'à 30 milligrammes de P_2O_5 par litre). Le phénomène se traduit donc graphiquement par des *droites* (toutes autres conditions égales d'ailleurs : acidité, quantité de réactif molybdique).

2° Que la température influe d'une manière fort sensible sur l'intensité de la coloration des solutions de phosphomolybdate ; cette intensité croît en fonction de la température ; mais pour des températures comprises entre 10 et 30°, les courbes représentant l'augmentation d'intensité colorante en fonction de la température sont des *droites*.

La comparaison des intensités colorantes relatives était faite au colorimètre avec une gamme d'une solution de chromate de potassium comme type (voir les courbes *fig. 1 et 2*).

Il était, au préalable, nécessaire d'étudier les deux points que je viens d'indiquer, à savoir : influence de la richesse en acide phosphorique et influence de la température sur l'intensité de la couleur des solutions de phosphomolybdate ; il ne restait plus alors qu'à appliquer ces données au dosage des phosphates dans les eaux.

Voici le *modus-operandi* auquel je me suis arrêté :

a) *Gamme jaune de phosphomolybdate d'ammonium renfermant des quantités connues d'acide phosphorique.* — Pour obtenir cette gamme, on suit une marche analogue à celle qui sert à établir la

(1) VILLERS et BORG, *Bull. Soc. chim. (Mémoires)*, 1893, p. 486.

gamme de picrate d'ammonium employé dans le dosage des nitrates dans les eaux potables. On choisit des tubes ou flacons de 3 à 4 centimètres de largeur, en verre blanc, portant un trait de jauge à 50 centimètres et sensiblement de même diamètre. On pèse

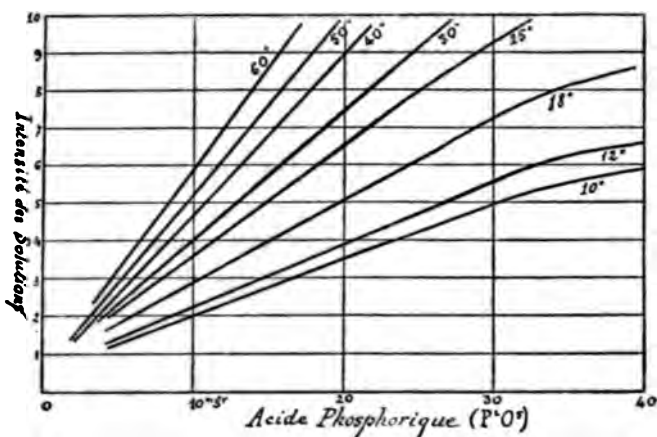


Fig. 1.

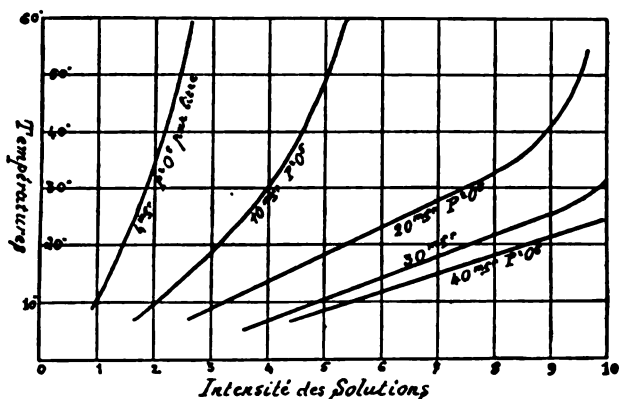


Fig. 2.

75 milligrammes de sel de phosphore pur que l'on dissout en un litre d'eau distillée; le poids moléculaire de ce sel étant 209, on voit qu'il renferme presque exactement le tiers de son poids d'anhydride phosphorique; en effet :

$$2(\text{PO}^4\text{HNaAsH}^6 \cdot 4\text{H}^2\text{O}) = 209 \times 2 = 418$$

renferment P^2O^5 , soit 142.

$$142:418::1:x; \quad x=2,94$$

ou pratiquement 3 pour d'aussi petites doses.

Les 75 milligrammes équivalent à 25 milligrammes de P^2O^5 par litre. On ajoute dans chacun des flacons gradués des volumes décroissants de cette solution et on ramène à 50 centimètres cubes avec de l'eau distillée ; soit, par exemple :

Solution de phosphate :

50 40 30 20 16 12 8 4 2 1,6 1,2 0,8 0,4 0,2 0^{me}

correspondant à :

25 20 15 10 8 6 4 2 1 0,8 0,6 0,4 0,2 0,1 0^{me}

On ajoute à chacun des tubes 2 centimètres cubes de molybdate d'ammonium ; on agite et on obtient une gamme très nette ; on paraffine les bouchons et on conserve à la température ordinaire.

Le molybdate que j'emploie est la solution des laboratoires (1).

En examinant l'échelle de tons ainsi obtenus, on n'y observe aucun précipité pendant deux ou trois mois ; cependant, les termes les plus riches en acide phosphorique (jusqu'à 10 milligrammes) se troublent peu à peu et laissent déposer du phosphomolybdate. Ce n'est qu'un petit inconvénient pour le dosage de l'acide phosphorique dans les eaux, car on en trouve rarement d'aussi riches en phosphates et à la rigueur, il suffit de refaire ces deux ou trois tons au moment de l'emploi. La précipitation lente du phosphomolybdate s'explique en ce qu'on a atteint la limite de solubilité du phosphomolybdate, le temps détruisant peu à peu l'état de sur-saturation des solutions.

Cette gamme jaune mise à l'étuve à 40°, pendant plusieurs jours, ne se trouble pas quoique la couleur en soit beaucoup plus accentuée qu'à froid (voir les courbes).

b) Dosage dans les eaux. — Evaporer un litre d'eau dans une capsule de platine ; ajouter de l'acide azotique ; chauffer suffisamment pour insolubiliser la silice. Reprendre par $HAzO^3$ étendu ; évaporer de nouveau à sec pour éliminer quelques traces de silice ; faire une solution azotique que l'on introduit dans un tube semblable à ceux de l'échelle, de manière à ce que le volume total

(1) Dissoudre 150 grammes de molybdate dans un litre d'eau, verser cette solution dans un litre d'acide azotique de densité 1,2. Si les réactifs sont purs, la solution est absolument incolore et se maintient telle.

avec les eaux de lavage soit de 50 centimètres cubes ; ajouter 2 centimètres cubes de réactif molybdique et comparer à froid, après quelques minutes, avec les tons de la gamme précédente. On arrive ainsi à une grande précision et cela, je le répète, quelle que soit la température ambiante puisque la proportionalité existe comme je l'ai dit jusqu'à 30°.

Le procédé classique par pesée du phosphomolybdate n'est donc pas pratique dans le cas des eaux potables. La méthode indiquée dans l'*Agenda du Chimiste* et suivie, paraît-il, au Laboratoire municipal de Paris, n'est également pas suffisamment sensible.

c) *Causes d'erreurs.* — La cause d'erreur la plus importante est la présence de la silice qui donne, même à froid, des solutions jaunes de silico-molybdate d'ammonium.

Mais, dans le cas de la silice, le phénomène est plus complexe ; les expériences que j'ai entreprises avec des solutions pures de silicate de sodium et de potassium m'ont montré que le ton jaune des solutions présente des variations : la réaction du molybdate sur le silicate est lente, alors qu'elle est instantanée dans le cas des phosphates.

Le ton jaune des mélanges renfermant de la silice n'apparaît que peu à peu ; puis il atteint un maximum et diminue pendant plusieurs jours, grâce probablement à des phénomènes de dissociation des sels dissous qui tendent vers un certain équilibre.

En outre, à doses égales, la teinte des solutions de silico-molybdate est beaucoup plus accentuée que celle du phosphomolybdate. Il est donc indispensable d'éliminer complètement la silice dont la présence, on le voit, peut donner lieu à des causes d'erreurs.

En pratique, il est facile de vérifier si toute la silice a été éliminée, en comparant à différents moments, la couleur jaune obtenue avec les tons de la gamme : s'il s'agit de l'acide phosphorique seul, la vitesse de la réaction étant bien plus grande, le ton jaune atteint pour ainsi dire instantanément son maximum, et l'intensité de ce ton reste constante même pendant plusieurs mois.

Au contraire, si l'acide phosphorique est plus ou moins mélangé de silice, on observe, en comparant avec la gamme des phosphates, des différences dans l'intensité de la couleur après cinq minutes, une heure, etc.

Tel est le procédé qui, dans le cas spécial des eaux potables, m'a donné de bons résultats (1).

(Travail fait au laboratoire de l'École industrielle de Coimbra.

(1) Le fer existe en trop petite quantité pour avoir une influence nuisible.

N° 197. — Sur la séparation de la laccase et de la tyrosinase contenues dans le suc de certains champignons; par M. Gab. BERTRAND.

Au cours de mes premières recherches sur les *oxydases* ou ferments solubles oxydants, j'ai mis en évidence, chez les végétaux, deux espèces distinctes de cette nouvelle classe de corps (1). L'une de ces espèces, la laccase, se rencontre pour ainsi dire chez toutes les plantes; elle fixe l'oxygène gazeux sur certains dérivés aromatiques, tels que l'hydroquinone et le pyrogallol, mais n'a aucune action sur la tyrosine. L'autre, ou tyrosinase, semble beaucoup moins répandue; elle oxyde la tyrosine qu'elle colore en rouge, puis en noir, au contact de l'air.

Les nouvelles observations que je vais rapporter ont pour objet la présence simultanée de ces deux oxydases dans un même suc végétal et le moyen qui m'a permis de les séparer.

Quand on plonge dans le chloroforme ou l'éther lavé, des champignons comme les russules ou certains lactaires, dont le tissu se colore fortement en bleu par la teinture de gayac, il se sépare peu à peu, en une couche plus ou moins colorée, un liquide doué d'énergiques propriétés oxydantes. Cette séparation de suc cellulaire est déjà sensible après vingt-quatre heures, mais comme elle augmente pendant deux ou trois jours, il convient d'opérer en flacons pleins et dans l'obscurité; on évite ainsi l'altération possible des ferments solubles, surtout à craindre en présence d'éther.

Ce liquide, comme ceux qu'on obtient avec les mêmes champignons à l'aide des méthodes que j'ai déjà décrites (2), agit sur la tyrosine et, en même temps, possède à un haut degré tous les caractères d'une solution de laccase. C'est ainsi qu'il oxyde, d'une manière très appréciable à l'œil, un grand nombre d'amines aromatiques, de dérivés phénoliques, etc., qui comptent parmi les plus résistants à l'action du ferment de l'arbre à laque. On obtient ainsi toute une série de corps, dont la couleur varie nécessairement avec la constitution chimique des générateurs (3).

Comme la tyrosine est beaucoup plus difficile à oxyder que les

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 361 et 1095; t. 15, p. 791 et 793.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 793.

(3) Récemment (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 123, p. 315 et 423) M. Bourquelot a décrit un certain nombre de ces oxydations, sur lesquelles je n'avais pas cru devoir insister lors de mes premières communications sur la constitution des corps oxydables par la laccase.

diverses substances auxquelles il vient d'être fait allusion, il y avait lieu de se demander si, dans le suc des champignons, on était en présence d'une seule oxydase, capable de réagir sur la tyrosine et, à plus forte raison, sur d'autres corps plus oxydables, ou bien, au contraire, si l'on avait affaire à un mélange de deux ferments distincts.

Pour résoudre cette question, j'ai mis à profit les observations que j'avais déjà faites sur l'inégale résistance de la laccase et de la tyrosinase à l'action des réactifs et des agents physiques.

Du suc de *Russula cyanoxantha* Schœffer ou *fœtus* Persoon (en réalité une macération aqueuse de ces champignons desséchés dans le vide) a été chauffé au bain-marie, par portions de quelques centimètres cubes, dans des tubes scellés et presque pleins. Le bain étant maintenu à 50, 60 ou même 70°, températures qui altèrent par la laccase, on a retiré de temps en temps un des tubes pour en examiner le contenu. Dans chacune des trois séries d'expériences, on a reconnu la disparition complète du ferment de la tyrosine avant que le liquide cesse d'oxyder l'hydroquinone et de bleuir la résine de gayac. Le résultat était surtout net après dix à quinze minutes de chauffage vers 70°.

Il était probable, d'après cela, qu'on était en présence d'un mélange dans lequel la tyrosinase, plus altérable, avait été détruite avant toute la laccase. Il restait, pour compléter la démonstration, à séparer l'un de l'autre les deux ferments. On peut y arriver d'une manière assez satisfaisante en employant le moyen qui suit.

Un kilogramme de *Russula delica* Fries, fraîchement récolté, est réduit en pulpe et mis à macérer pendant une demi-heure avec son poids d'eau chloroformée, à la température ordinaire. En pressant, on extrait du magma un peu plus de deux litres d'un liquide faiblement mucilagineux, auquel on ajoute trois litres d'alcool à 95 0/0. Ce traitement fournit une liqueur et un précipité.

La liqueur est très active, mais abandonnée à elle-même, surtout à la lumière, elle perd lentement ses propriétés oxydantes. Si, aussitôt obtenue, on la réduit par distillation dans le vide, c'est-à-dire vers 40 à 50°, jusqu'au volume d'un demi-litre, il reste un liquide, que j'appellerai A, capable d'oxyder très nettement l'hydroquinone et le pyrogallol, mais sans aucune action sur la tyrosine. Le contact de l'alcool et l'action ménagée de la chaleur y ont détruit la tyrosinase, en respectant la laccase.

L'expérience suivante donnera une idée du pouvoir oxydant de cette solution de laccase : 1 gramme d'hydroquinone, dissous dans 100 parties d'eau et additionné de 2 centimètres cubes de la solu-

tion, a absorbé, en deux heures d'agitation à l'air : 13^{cc}, 6 d'oxygène.

Le *précipité* possède, lui aussi, une partie des propriétés oxydantes du suc primitif. Pour le débarrasser autant que possible de la laccase qu'il retient, on le délaye dans 200 centimètres cubes d'eau chloroformée; lorsqu'il est bien regonflé, on le coagule par deux volumes d'alcool, puis on presse et l'on recommence encore une fois ces opérations. Desséché à +35°, il pèse à peu près 7 grammes. Quand on le place dans l'eau froide, il s'y gonfle à peine et lui cède seulement 3 centièmes de son poids. La solution obtenue est incolore et, *bien qu'elle réagisse à peine sur l'hydroquinone et le pyrogallol, elle oxyde très rapidement la tyrosine* (1).

Une telle solution, préparée avec un centième de son poids de précipité, ayant été éprouvée avec l'hydroquinone comparativement avec la liqueur A n'a provoqué qu'une absorption de 0^{cc}, 3 d'oxygène, et cependant, elle agissait encore sur la tyrosine lorsqu'on la diluait de 100 volumes d'eau. A ce moment, son pouvoir oxydant vis-à-vis de l'hydroquinone était à celui de la liqueur A comme 1 est à 4, soit 500.

Ainsi, en partant d'un même suc, extrait de certains champignons, on peut obtenir, d'un côté, un liquide riche en laccase mais sans action sur la tyrosine, de l'autre une solution manifestant à peine les réactions de ce ferment soluble, mais possédant celle de la tyrosinase. On ne peut mieux interpréter ces résultats, à l'heure actuelle, qu'en admettant l'individualité de la laccase et celle de la tyrosinase et, d'autre part, la présence simultanée de ces deux ferments dans le même suc végétal.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

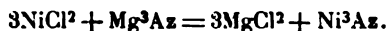
Des affinités de l'hydrogène moléculaire à chaud. Action sur l'arsenic et l'antimoine; A. VANDEVELDE (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 78-96). — Continuant ses critiques des recherches de Retgers (*Bull.*, t. 13, p. 991), l'auteur

(1) C'est parce que le champignon avait été choisi très riche en tyrosinase qu'une partie de ce ferment soluble a résisté au traitement. Sans cette précaution, le précipité serait inactif.

constate que H, passant à 800° sur As ne produit pas trace de HI au contact de l'iode.

M. DELACRE.

Sur l'azoture de magnésium ; A. SMITS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 135). — Lorsqu'on chauffe lentement un mélange d'azoture de magnésium et de chlorure de nickel anhydre, il se produit un brusque dégagement de chaleur qui porte la masse au rouge. Le résidu noir, lavé à l'eau, se dissout dans les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et acétique. Ces solutions, précipitées par la soude et filtrées, donnent une liqueur renfermant de l'ammoniaque ; il s'est donc formé probablement un azoture de nickel



Les chlorures de fer et de cobalt anhydres donnent une réaction analogue, mais l'azoture formé est en même temps décomposé.

Le chlorure de chrome anhydre fournit un azoture insoluble dans les acides à la température ordinaire et répondant à la formule CrAz.

L'azoture de mercure, obtenu de même, constitue une poudre verte, et l'azoture d'argent est jaune.

Le chlorure de platine réagit énergiquement, mais sans donner d'azoture.

E. BLAISE.

Sur l'hydrazine libre ; C. A. LOBRY de BRUYN (*R. Tr. ch., P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 174). — L'hydrazine peut être obtenue soit en décomposant son chlorhydrate par le méthylate de sodium, soit en traitant son hydrate par la baryte. L'hydrate d'hydrazine n'attaquant pas le verre, l'auteur accorde la préférence à la seconde méthode qui n'exige pas la transformation du sulfate d'hydrazine en chlorhydrate. 1 kilogramme de sulfate, dissous dans l'eau chaude, est décomposé par la quantité équivalente de soude. On distille alors jusqu'à ce que le liquide distillé renferme 1 à 2 0/0 de base, on ajoute un égal volume d'alcool et on essore pour séparer le sulfate de potasse. La liqueur, distillée à nouveau, donne d'abord de l'alcool, puis, jusqu'à 115°, une solution d'hydrazine qu'on fractionne sous une pression de 100 à 150 millimètres. On ajoute alors l'hydrate ainsi obtenu (170 gr.) à la baryte (510 gr.) placée dans un ballon à long col. L'hydrate ne doit être ajouté que peu à peu pour éviter une élévation trop forte de température. On chauffe ensuite à 110-120° pendant quelques heures et on distille sous 100 à 150 millimètres. La base ainsi obtenue renferme encore 3 à 4 0/0 d'eau qu'on élimine par ébullition avec de la

baryte dans une atmosphère d'hydrogène. Enfin, on distille à feu nu et on obtient l'hydrazine pure.

L'hydrazine fond à $1^{\circ},4$ et bout dans l'hydrogène sec à 56° sous 71 millimètres, à $113^{\circ},5$ sous 761^{mm},5 et à $134^{\circ},6$ sous 1490 millimètres.

La densité à 150° est de 1,014.

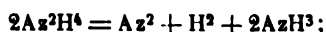
L'étude réfractométrique de l'hydrazine montre que la liaison Az-Az ne change pas la valeur des constantes de l'azote.

La chaleur de dissolution de l'hydrazine est de 37^{cal},8 et celle de l'hydrate atteint 19^{cal},2; la chaleur d'hydratation est donc de 18^{cal},6.

L'hydrazine est soluble en toutes proportions dans les alcools méthylque, éthylique, propylique, isobutylique et amylique; elle est très peu soluble dans les autres solvants organiques. Elle dissout certains sels : NaCl, KCl, KBr, KI, $\text{AzO}^{\circ}\text{Na}$, $\text{AzO}^{\circ}\text{K}$, $\text{Ba}(\text{AzO}^{\circ})^2$. Le chlorure de sodium produit un échauffement notable et il semble se former une combinaison.

Les sels ammoniacaux sont décomposés par l'hydrazine.

L'hydrazine est très stable et peut être chauffée à 350° sans décomposition sensible; la température critique est de 380° et la pression critique de 145 atmosphères. Au-dessus de 350° , la base commence à se décomposer d'après l'équation



mais, en même temps, l'hydrazine est réduite par l'hydrogène et l'équation finale est sensiblement la suivante



Au point de vue chimique, l'hydrazine est un réducteur très puissant. Elle s'enflamme dans le chlore et réagit violemment sur le brome et sur l'iode; les hydracides correspondants se forment, et il se dégage de l'azote. Enflammée, l'hydrazine continue à brûler dans l'air avec une flamme violette; l'air sec, privé d'acide carbonique l'oxyde lentement, le soufre l'attaque énergiquement en donnant de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque et de l'azote; la réaction a été effectuée vers 50° , en présence de l'eau. Le phosphore blanc, en présence de l'eau et à l'abri de l'air donne probablement le phosphure P^4H^2 ; à l'air, il se forme de l'acide hypophosphoreux. Le sodium sec donne une réaction violente; en présence du pétrole, il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque et il se précipite des flocons bruns qui n'ont pas été analysés. Le

bichromate et le permanganate de potasse, les oxydes de mercure, de cuivre et de plomb réagissent violemment sur l'hydrazine.

E. BLAISE.

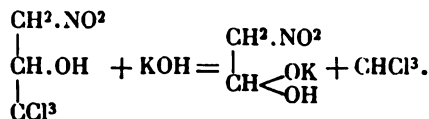
Actions des iodures d'alcoyles sur l'hydroxylamine ; C. A. LOBRY de BRUYN (*R. Tr. ch., P.-B.*, t. 15, p. 185). — *Rectification au sujet d'une note antérieure.* — L'auteur a reconnu depuis que, comme l'a montré M. Dunstan, l'iodure de méthyle, en réagissant sur l'hydroxylamine ne donne que le dérivé triméthylé de cette base.

E. BLAISE.

Sur la condensation de Claisen ; J. BOESEKEN (*R. Tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 161). — L'auteur a cherché si cette méthode était applicable aux éthers acétiques substitués ; ses essais ont porté sur les éthers propionique, phénylacétique, isobutyrique et triméthylacétique réagissant sur l'éther acétique. Il a reconnu que la condensation n'a pas lieu, au moins en proportion notable.

E. BLAISE.

Sur divers alcools nitrés ; L. HENRY [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. 32, p. 17-32]. — L'hydrate de chloral (1 mol.) et le nitrométhane (1/3 mol.) sont additionnés de 1 volume d'eau ; on ajoute ensuite quelques fragments de carbonate de potasse. Il se dépose peu à peu une huile qui, abandonnée sur l'acide sulfurique, se concrète peu à peu. L'alcoolate de chloral agit de même ; ils donnent tous deux le *trichlor^m-nitro³-propanolⁿ*, cristallisant en petits prismes durs, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, etc. ; il fond à 42-43°. Sous l'influence de KOH, ce produit se scinde suivant l'équation



Nitro⁴-butanolⁿ. — S'obtient en mélangeant poids égaux de nitrométhane et de propanal ; on ajoute 1 volume d'eau et quelques fragments de CO^3K^2 ; le mélange qui surnage d'abord tombe peu à peu au fond à l'état de combinaison.

Liquide assez épais, inodore, saveur piquante, puis nauséabonde ; ébullition 123-125° (35 millim.). Densité 1,1440 à 3°5 ; 1,1910 à 18°.

Nitro³-butanolⁿ ; par l'action du méthanal sur le nitro⁴-propane.

Nitro²-butanol³ par l'action de quantités équimoléculaires d'éthanal et de nitroéthane, comme précédemment. Liquide analogue. Ébullition 112-113° (38 millim.). Densité 1,116 à 7°, 8. L'auteur fait remarquer la différence normale de volatilité entre ce produit bissecondaire et les précédents qui sont primaires-secondaires.

Nitro²-méthylol²-butane-diol^{1,3}; par l'action de 2 molécules de méthanal en solution sur 1 de nitro¹-propanol³. On ajoute quelques fragments de CO²K². Longues aiguilles blanches, solubles dans l'eau et les alcools, peu ou point solubles dans l'éther; saveur fraîche; fusibles à 125-126°.

Nitro²-méthylol²-pentane-diol^{1,3} analogue au précédent; fusible à 111-112°; se prépare au moyen du nitro¹-butanol³.

Quant au nitro²-butanol³, il ne se condense qu'avec 1 molécule de méthanal en solution en donnant le *nitro²-méthylol²-butanol³*; fusible à 78° et soluble dans l'éther.

Le nitro¹-propanol³ (12 gr.) est attaqué facilement par un mélange de 15 grammes de AzO³H fumant et de 30 grammes de H²SO⁴; le rendement est intégral en éther nitrique correspondant.

L'acétate obtenu par le chlorure ou mieux l'anhydride acétique bout à 120° (35 millim.). Densité à 15°, 1,167.

Le chlorure obtenu par PCI⁵ bout à 172° (749 millim.).

M. DELACRE.

Recherches sur la volatilité des composés carbonés. De la volatilité des composés chloro-nitrés et bromo-nitrés; Louis HENRY (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. 32, p. 240-252). — La place nous manque pour analyser ce travail que nous devrions reproduire en entier.

M. DELACRE.

Sur divers composés tri-méthyléniques; Louis HENRY (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* t. 32, p. 253-266). — *Iodo¹-chloro²-propane*. — Par l'action de IK sur le bromo¹-chloro²-propane, on l'obtient (ébull. 170°) à côté du produit inaltéré et du biiodo^{1,2}-propane (ébull. 224°).

Propane chloroxyphénylique biprimaire ClCH².CH².CH²(OC⁶H⁵). — On chauffe à reflux molécules égales de chloro¹-bromo²-propane et de phénate potassique (ébull. 245-255°, fus. 11,8-12°).

Propane bioxyphénylé biprimaire (C⁶H⁵O)CH².CH².CH²(OC⁶H⁵). — On opère de la même façon avec double quantité de phénate (ébull. 338-340°; fus. 57°).

. *Nitrate du chloro²-propanol¹*. — Liquide incolore (ébull. 173°);

s'obtient par éthérisation du chloro³-propanol¹ ou l'action de AzO³Ag sur le chloro³-bromo¹-propane.

L'action de l'acétate de potasse sur le chloro¹-bromo³-propane donne l'acétate chloré (ébull. 163-165°) mélangé d'un peu d'éther bromé; il se forme aussi du biacétate de propanediol¹³ (ébull. 209-210°).

Au moyen du chloroacétate, l'auteur a cherché à obtenir le chloro³-propanol¹, il n'a pu réussir en faisant bouillir avec un excès d'eau.

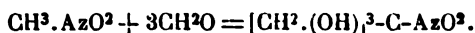
Le sulfocyanate chloré bout à 222-223°

Nitro¹-chloro³-propane; par l'action du nitrite d'argent sur une solution étherée bouillante de chloro³-iodo¹-propane; ébull. 197° en se décomposant légèrement. Densité à 20° 1,267. M. DELACRE.

Analyse de la nitroglycérine; Louis HENRY (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. 32, p. 266-269). — Le fait est piquant; la combustion a été faite par la méthode ordinaire, en ayant soin de faire absorber le liquide explosif par de petits grains d'oxyde de cuivre.

M. DELACRE.

Recherches sur les dérivés monocarbonés. — § XI. Sur la condensation du méthanal avec les paraffines nitrées; L. HENRY (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 30, p. 25). — Le nitrométhane se combine intégralement au méthanal (en solution à 40 0/0) d'après l'équation



On mélange simplement et on évapore sur H²SO⁴ dans le vide.

Le nitro-2-diméthylol-2-éthanol-1 cristallise en aiguilles ou en grands prismes non volatilisables, fusibles à 158-159°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, moins dans l'éther. L'auteur a fait le dosage d'azote et la détermination cryoscopique.

Le nitroéthane réagit de la même façon et intégralement en donnant CH³.C(AzO³). (CH².OH)², le nitro-2-méthylol-2-propanol, fusible à 139-140°. Pour déterminer la réaction, on ajoute quelques fragments de CO³K².

Avec (CH³)².CH(AzO³), réaction plus lente. Le nitro-2-méthyl-2-propanol fond à 82°.

M. DELACRE.

Recherches sur les dérivés monocarbonés. — § XII. Sur la condensation des alcools alcoylamidométhyliques avec les paraffines nitrées; L. HENRY [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. 32, p. 93-99]. — L'action du nitrométhane sur le pipé-

ridyle-méthanol (3 mol.) donne intégralement le *pipéridylméthyl^{1,2}-nitro³-dipipéridyl^{1,2}-propane*, insoluble dans l'eau, cristallisant dans l'éther, l'acétone et l'alcool en aiguilles fusibles à 86-87°.

Avec le nitroéthane, on obtient le *dipipéridyl^{1,2}-nitro³-méthyl¹-propane*, analogue au précédent et fondant à 98-99°.

Avec le nitro²-butanol³, on obtient le *pipéridylméthyl¹-nitro²-butanol³*.

M. DELACRE.

Sur la d.-mannose cristallisée ; W. Alberda van EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 3, p. 221). — La mannose est d'abord obtenue à l'état sirupeux en décomposant son hydrazone pure au moyen de la benzaldéhyde. On dissout ce sirop dans un mélange à parties égales d'alcool et d'éther et, au bout de quelques semaines, la liqueur abandonne des cristaux. Il existe probablement un hydrate, mais, par cristallisation dans l'alcool à 90° ou dans l'eau, au contact d'un cristal d'anhydride, le sucre se dépose anhydre.

La d.-mannose fond à 132° sans se colorer. 100 parties de solvant à 17° en dissolvent

Eau.....	248
Alcool absolu.....	0,4
Alcool à 90°.....	4,2
Alcool à 80°.....	10,8

Ce sucre est multirotatoire ; au moment de la dissolution, $\alpha_D = -13^{\circ},6$, tandis qu'au bout de six heures sa rotation est devenue constante et égale à $+14^{\circ},25$.

L'auteur a fait en outre l'étude cristallographique de la d.-mannose, ainsi que celle de l' α -méthylmannoside qui appartiennent tous deux au système rhombique (voir l'original). Il a cherché, en outre, mais sans y réussir, à préparer le β -méthylmannoside.

E. BLAISE.

Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzyl-, phénylhydrazones et les β -naphtylhydrazones des sucres ; Alberda van EKENSTEIN et C. A. LOBRY de RRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 3, p. 225). — Tableau des propriétés de ces hydrazones pour lequel nous renvoyons au mémoire original. E. BLAISE.

Sur l'amide de l'acide phénylpropionique ; H. BANCHE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 123). — Pour obtenir cette amide, on prépare d'abord l'éther méthylique ou éthylique de l'acide en

faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution méthyl ou éthylalcoolique du phénylpropinoïque. L'éther méthylique bout à 159-160° sous 48 millimètres et se décompose par distillation à la pression atmosphérique. Cet éther est placé dans une bombe, additionné d'ammoniaque aqueuse et le mélange est saturé de gaz ammoniac à la température de - 3°. On scelle la bombe et on l'abandonne trente heures à 8°. On évapore et on fait recristalliser dans l'eau.

La phénylpropinamide fond à 102° et cristallise en tables clinorhombiques. Traitée par l'hypobromite de potasse, elle s'y dissout et la liqueur, refroidie et additionnée d'acide acétique, donne un précipité de bromamide potassée $C^6H^5-C\equiv C-CO-AzKBr$.

Partant de celle-ci, l'auteur a vainement cherché à obtenir l'amine $C^6H^5-C\equiv C-AzH^2$.

E. BLAISE.

Action de l'ammoniaque sur les éthers phényldibromopropanoïques ; H. BANCHE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 128). — Cette action peut s'exprimer par les trois équations suivantes :



La première réaction s'effectue en vase clos, à 45°, en présence d'un grand excès d'ammoniaque, et on obtient un mélange des deux stéréoisomères; la seconde se produit dans les mêmes conditions, mais par un chauffage prolongé pendant trois jours; le produit est unique, possède la forme fumarique et fond à 172°; quant à la troisième réaction, elle s'effectue en chauffant en tube scellé le bromophénylpropénoate d'éthyle (fumarique) avec l'ammoniaque concentrée; on n'obtient ainsi que l'amide à forme fumarique.

E. BLAISE.

Action des hypobromites alcalins sur la succindiamide ; W. van DAM (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 101). — Sujet déjà traité par Weidel et Roithner (*Mon. f. Ch.*, t. 17, février, p. 172).

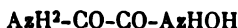
Observations sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur les amides. — Critique du travail de Weidel et Roithner.

A propos d'une prétendue erreur ; L. HENRY [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. 32, p. 39-42]. — L'auteur relève une

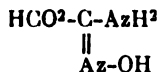
erreur de point de fusion qui lui est attribuée par MM. Weidel et Roithner (*Monatshefte*, t. 17, p. 185) au sujet de l'amide glutarique. Cette erreur existe également dans Beilstein; les indications de l'auteur sur l'amide glutarique sont attribuées à l'amide pyrotartrique.

M. DELACRE.

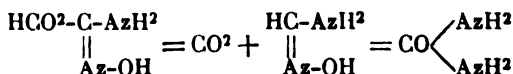
Sur l'oxalène monoamidoxime et l'hydroxyloxamide; A.-F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 148). — L'auteur montre que l'hydroxyloxamide de Schiff et Monsacchi



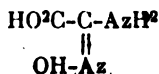
n'est pas identique à l'oxalène monoamidoxime $\text{CO}^2\text{H-C}\begin{smallmatrix} \text{AzOH} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$; la première, chauffée avec un mélange à volumes égaux d'acide et d'anhydride acétique donne un dérivé acétylé fusible avec décomposition à 178°, tandis que la seconde est décomposée en anhydride carbonique et cyanamide; en outre, l'hydroxyloxamide donne un dérivé benzoylé fusible à 157°, tandis que l'oxalène monoamidoxime fournit un corps très instable, qui se décompose lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans l'alcool bouillant. D'autre part, la formule $\text{AzH}^2\text{-CO-CO-AzHOH}$ attribuée à l'hydroxyloxamide est inadmissible; en effet, ce corps n'est pas réducteur et son dérivé acétylé est très acide. La formule $\text{CO}^2\text{H-C}\begin{smallmatrix} \text{AzOH} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ explique au contraire ces faits d'une manière très satisfaisante; comme d'ailleurs l'hydroxyloxamide et l'oxalène monoamidoxime possèdent le même poids moléculaire, il en résulte que ces deux corps doivent constituer des isomères stéréochimiques. L'hydroxyloxamide sera représentée par le schéma



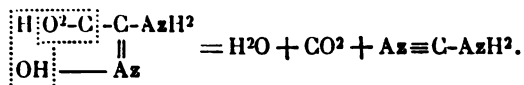
qui explique sa décomposition en acide carbonique et urée par chauffage prolongé à 105-110°



tandis que l'oxalène monoamidoxime aura la forme syn



qui rend compte de son dédoublement en eau, acide carbonique et cyanamide



La conductibilité électrique cadre également avec cette hypothèse, mais il est plus difficile d'expliquer la formation d'un corps de cette constitution par action de l'hydroxylamine sur l'oxaméthane, ce qui est la préparation de l'hydroxyloxamide, et de rendre compte de la formation d'acide cyanurique par chauffage à 110° de l'acétylhydroxyloxamide. Il faut, en effet, admettre qu'il y a transformation en dérivé syn qui subit la migration de Beckmann et perd de l'acide acétique.

D'ailleurs, l'auteur n'a pas encore réussi à transformer un isomère en l'autre.

E. BLAISE.

Sur les fulminates; A. F. HOLLEMAN (*R. Tr., ch. P.-B., t. 15, n° 2, p. 159*). — *Table de solubilité des fulminates de mercure et d'argent dans l'eau.* — L'auteur a également observé la formation d'un fulminate double d'argent et de sodium.

E. BLAISE.

Action des alcalis sur les nitramines neutres aliphatiques; A. P. N. FRANCHIMONT et H. VAN ERP (*R. Tr. ch., P.-B., t. 15, n° 2, p. 165*). — D'après les travaux de Van Erp, les intramines neutres aliphatiques sont décomposées par les alcalis caustiques avec formation d'acide azoteux (*Bull., 3° s., t. 14, p. 336 et 1029*).

En même temps, on pouvait admettre qu'il y avait production d'une imine décomposée ensuite, par hydratation, en aldéhyde et amine.

Les auteurs ont constaté depuis que, dans certains cas, l'acide azoteux se forme, même à froid, lorsqu'on fait agir l'eau de baryte sur la nitramine; c'est ce qui se produit avec la nitrohydantoïne, la nitrométhylhydantoïne et la nitrolactylurée; par contre, la nitroacétonylurée n'est pas attaquée, même à l'ébullition. Il semble donc que, pour qu'il y ait production d'acide azoteux, l'atome de carbone lié à l'azote nitraminique doive posséder au moins un atome d'hydrogène.

Mais, pour vérifier le processus indiqué pour la réaction, il fallait encore constater que les imines sont dédoublées par les alcalis en aldéhyde et amine. Les auteurs ont opéré sur la butylméthylène-

imine $\text{CH}^2=\text{Az}-\text{C}^4\text{H}^9$. Celle-ci fut obtenue en mettant en présence la butylamine normale et le méthanal.

Il se sépare d'abord une couche huileuse constituée probablement par l'alcool butylaminométhylrique $\text{C}^4\text{H}^9-\text{AzH}-\text{CH}^2-\text{OH}$, liquide épais, non distillable, même dans le vide, et qui, traité par la potasse caustique, puis distillé, fournit l'imine cherchée. Celle-ci constitue un liquide incolore, épais, à odeur d'amine, peu soluble dans l'eau, soluble dans les liquides organiques et distillant à $146-149^\circ$ sous 10 à 12 millimètres. 1 gramme de cette imine fut chauffé avec 2 grammes de potasse et 15 grammes d'eau en tube scellé, à 150° , pendant six heures; on constata alors la formation d'aldéhyde et d'acide formique et de butylamine.

Les auteurs donnent, en outre, quelques propriétés de la butylméthylène imine. L'acide sulfurique semble s'y combiner à froid, et, à chaud, il y a formation de méthanal. L'imine précipite les solutions de sublimé, d'azotate d'argent, de chlorure ferrique et de sulfate de cuivre. Elle réduit immédiatement l'oxyde d'argent humide, mais est presque sans action, même à chaud, sur la liqueur de Fehling.

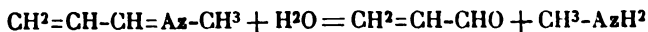
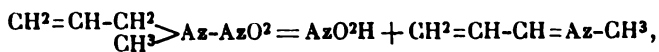
Réduite par le sodium, en liqueur alcoolique bouillante, elle donne de la butylamine et une amine secondaire, probablement la butylméthylamine.

E. BLAISE.

Sur l'allylméthylnitramine; H. UMBGROVE et A.-P. FRANCHIMONT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 3, p. 19). — Lorsqu'on traite les nitramines neutres qui ne renferment que des alcoyles acycliques par les alcalis, les alcoyles restent fixés à l'azote; ils en sont, au contraire, détachés s'ils sont cycliques. Les auteurs ont cherché le sens dans lequel la réaction s'effectue si la nitramine renferme un alcoyle non saturé, moins électro-négatif que les alcoyles cycliques et moins électro-positif que les alcoyles acycliques. Leurs expériences ont porté sur l'allylméthylnitramine. Cette nitramine est obtenue en faisant réagir l'iodure ou le bromure d'allyle sur la méthylnitramine potassée, en présence de l'alcool méthylique. On chauffe au bain-marie pendant sept heures, on distille l'alcool, on ajoute au résidu de l'eau et de la soude et on épuise à l'éther. Le résidu éthéré est fractionné dans le vide.

L'allylméthylnitramine constitue un liquide incolore, réfringent, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'essence de pétrole, l'éther, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone et l'acide acétique. Sa densité est de 1,1015 à 15° . Elle bout à $95-96^\circ$ sous 18 millimètres.

Action des alcalis. — Les alcalis dédoublent l'allylméthylnitramine en méthylamine et acide azoteux ; la présence de l'acroléine qui devrait se former d'après les équations suivantes :

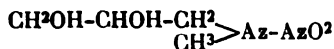


n'a pu être constatée que par son odeur et par la réaction de Schiff.

L'allylméthylnitramine se comporte donc comme la benzylméthyl-nitramine.

Action de l'oxyde d'argent. — Cet oxyde est réduit ; il se forme de l'acide nitreux et de la méthylamine, mais l'acide acrylique qui doit exister dans la liqueur n'a pu être isolé.

Action du permanganate de potassium. — En traitant à froid la nitramine par le permanganate à 1 0/0, les auteurs ont obtenu le glycol



dont ils n'ont isolé que le dérivé dibenzoylé. Celui-ci cristallise en aiguilles fusibles à 102° ; il est insoluble dans l'eau. Traité par les alcalis bouillants, il donne de l'acide azoteux, de la méthylamine et de l'acide benzoïque.

Action du brome. — En traitant la nitramine en solution chloroformique par le brome et en évaporant le chloroforme dans le vide, on obtient la 2,3-dibromopropylméthylamine cristallisée en prismes clinorhombiques, fusibles à 23°, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques.

En partant de ce dibromure, les auteurs ont cherché, mais sans succès, à obtenir le nitraminoglycol.

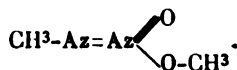
Isoallylméthylnitramine. — On obtient ce corps en même temps que le précédent ; c'est un liquide incolore, très mobile, bouillant à 51-52° sous 18-20 millimètres. Il a pour densité 1,047 à 15°. On l'obtient encore en faisant réagir l'iodure ou le bromure d'allyle sur la méthylnitramine argentique, en présence de l'éther, réaction qui donne également de la nitramine vraie.

Action des alcalis. — L'isonitramine, chauffée à 100°, en tube scellé, avec deux fois son poids de potasse et quinze fois son poids d'eau, donne de l'azote et de l'alcool allylique.

Action du brome. — En opérant comme pour la nitramine vraie, on obtient un liquide déposant des aiguilles fusibles à 65° et possédant la composition $\text{C}^4\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^2\text{Br}^2$.

E. BLAISE.

Sur la méthylnitramine, la diméthylnitramine et un de ses isomères ; A. P. N. FRANCHIMONT et H. UMBGROVE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 3, p. 211). — Les auteurs avaient déjà remarqué que la méthylnitramine, soumise à une température trop élevée ou prolongée, ne cristallise plus ; ils ont reconnu depuis que cela tient à une décomposition de la nitramine en protoxyde d'azote, alcool méthylique, eau, isodiméthylnitramine et diméthylnitramine. L'isodiméthylnitramine bout à 112° ; elle colore l' α -naphthylamine en liqueur acétique et réagit très vivement sur l'acide sulfurique concentré, faits qui la distinguent de la nitramine vraie ; en outre, elle semble identique au produit obtenu en même temps que la diméthylnitramine dans l'action de l'iodure de méthyle sur la méthylnitramine argentique et qui doit répondre à la formule :



E. BLAISE.

Sur la préparation du phénylacétylène ; A.-F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, n° 2, p. 157). — L'auteur a indiqué une méthode de préparation de ce corps, consistant à chauffer l'acide phénylpropiolique en solution phénolique. Il a reconnu depuis que les rendements sont beaucoup meilleurs si l'on remplace le phénol par l'aniline.

E. BLAISE.

Recherches sur l'acide phénoxacétique. Son action sur l'éther chloracétique ; A. VANDEVELDE (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. 32, p. 302-315). — Le phénoxacétate d'éthyle, dissous dans l'éther, donne un composé monosodé qui, traité par l'eau, donne le phénoxacétate sodique. Ce composé sodé réagit sur l'éther acétique bromé et iodé, mais surtout nettement sur le chloracétate d'éthyle. Il se dépose KCl et on ne retire des produits de la réaction que le chloracétate d'éthyle, le phénoxacétate d'éthyle et une résine.

L'auteur cherche le mécanisme de cette régénération du phénoxacétate d'éthyle. Partant de ce principe que la réaction se fait par HCl, il trouve facilement la source de ce dernier dans l'action que la chaleur seule exerce sur le chloracétate d'éthyle ; il a constaté cette action.

M. DELACRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 NOVEMBRE 1896.

Présidence de M. MOISSAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. MOISSAN prononce l'allocution suivante :

« Messieurs, avant d'ouvrir la séance, j'ai un pénible devoir à remplir. La Société a déjà appris la mort de son ancien président, M. Alphonse Combes. J'étais hors de France au moment des obsèques, et M. Maquenne a bien voulu me remplacer et retracer en termes émus la carrière scientifique de notre regretté collègue. Mais je tiens, avant de reprendre nos travaux, à rappeler aux amis d'Alphonse Combes, à sa famille, à sa veuve et à ses enfants, la part que la Société chimique prend à leur douleur. »

M. le Président annonce la mort de M. René Defert.

M. HAZARD FLAMANT a déposé un pli cacheté à la date du 13 novembre.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DELARCHE (Georges), pharmacien, 19, rue Croix-Nivert, à Paris, présenté par MM. VALEUR et BÉHAL ;

M. DUPONT (François), ingénieur-chimiste, 33, rue de Dunkerque, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et Ch. LAPIERRE ;

M. BERGE, chimiste, 8 bis, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine), présenté par MM. MOUREU et BÉHAL ;

M. C. BLANC, 11, rue Gavarni, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BURCKER.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. BABU NAGENDRA NATH SEN GUPTA, chimiste, 36, Lower Chitpore Road, Fouzdari Balakhana, à Calcutta, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL ;

M. LEFÈVRE (Léon), ingénieur, préparateur de chimie à l'Ecole polytechnique, présenté par MM. GRIMAUD et BÉHAL;

M. le Chef du laboratoire de chimie de la section technique de l'artillerie, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL;

M. VICENTE JOSÉ DE SEIÇA, pharmacien en chef des hôpitaux de Coimbra (Portugal), présenté par MM. FRIEDEL et Ch. LAPIERRE;

M. JOÃO ROCHA, préparateur de chimie à l'Institut industriel de Lisbonne, présenté par MM. FRIEDEL et Ch. LAPIERRE.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Une *Collection de Figuras poliedricas*, par M. Quinta (de Matindes);
Sur les variations observées dans la composition des apatites, des phosphorites et des phosphates sédimentaires, par M. A. Carnot.
 Quatre volumes du *Geological Survey*.

M. BLANC a étudié l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique. Il a obtenu l'acide $C^9H^{14}O^2$ qui donne des éthers liquides, facilement saponifiables. Un chlorure d'acide, l'amide, l'anilide, l'hydrazide de cet acide; ces trois corps ne sont pas saponifiés par la potasse alcoolique.

M. BERTRAND (Gab.) avait réussi à déceler chez les végétaux deux espèces distinctes de ferments solubles oxydants. En étudiant le suc de certains champignons, il a pu établir l'existence simultanée de ces oxydants dans le même suc végétal et donne le moyen de les séparer.

M. BÉCHAMP, à propos de la communication de M. G. Bertrand retrace en quelques mots l'histoire des zymases.

M. WYROUBOFF expose le résumé de ses recherches sur les silicotungstates et montre le grand intérêt que présente l'acide silicotungstique pour fixer la formule des oxydes métalliques.

M. LEBEAU fait une communication sur les propriétés de la glucine pure. Il a pu fondre et volatiliser l'oxyde de glucinium au moyen du four électrique de M. Moissan. Cette glucine fondue, dont il indiquera prochainement les propriétés physiques, n'a pas acquis l'inaltérabilité de l'alumine, elle s'attaque notamment par l'acide sulfurique bouillant en donnant le sulfate de glucinium anhydre et cristallisé. M. Lebeau a étudié, en outre, l'action de quelques réducteurs sur la glucine anhydre peu calcinée. Le bois et le silicium ont seuls réduit la glucine, les métaux alcalins, l'aluminium et le magnésium sont sans action. — M. Winkler avait indiqué la for-

mation d'un hydrure de glucinium dans l'action du magnésium sur la glucine dans une atmosphère d'hydrogène. Ses expériences ont été reprises par M. Lebeau, qui conclut à la non-existence de cet hydrure.

M. TASSILLY fait l'étude critique des divers procédés de dosage de la caféine dans le café. Il examine successivement la méthode de Commaille perfectionnée par M. Cazeneuve, ainsi que les méthodes de MM. Petit, Grandval et Lajoux, Domergue et Nicolas, Dvorkovitch, Herlaut et Georges.

Il indique dans chaque cas les précautions à prendre pour rendre plus rapides ou plus faciles les diverses manipulations, éviter les causes d'erreur et obtenir des résultats comparables.

M. H. LE CHATELIER, en étudiant la fusibilité des mélanges de sels, a constaté dans les mélanges du sulfate de soude avec les autres sulfates métalliques une anomalie singulière. L'addition au sulfate de soude de quantités croissantes de sulfate de chaux, de baryte, de plomb ou de cadmium, au lieu de produire immédiatement un abaissement du point de solidification, comme cela a toujours lieu dans les cas semblables, produit d'abord une élévation. Au delà d'une certaine proportion du sulfate métallique variable d'un métal à un autre la courbe de fusibilité reprend une allure normale.

En examinant au microscope polarisant des plaques minces taillées dans les culots fondus de sulfate de soude et sulfate de chaux, on reconnaît que les cristaux sont absolument homogènes et semblables à ceux de sulfate de soude. La double réfraction va seulement en décroissant pour s'annuler à peu près complètement dans le mélange renfermant 2 molécules de sulfate de soude pour 1 molécule de sulfate de chaux.

On doit être en présence d'un mélange isomorphe de sulfate de soude et d'un sulfate double de chaux et de soude, mais l'existence de ce dernier n'a pu être établie directement.

M. SCHEURER-KESTNER rend compte d'un accident arrivé par l'emploi de soude caustique en fusion sous pression, dans un appareil en fonte muni d'un agitateur en fer, et à la température de 250°.

Le tube de fer portant le thermomètre d'observation s'est tellement attaqué qu'il a été réduit dans sa partie inférieure à l'épaisseur d'une feuille de papier, et a donné passage à la masse en fusion.

Des expériences, faites au laboratoire, ont établi que le fer, et la

fonte sont plus attaqués sous pression qu'à l'air libre, que l'attaque augmente avec la température, et que dans ces conditions la fonte n'est attaquée que dans la proportion de 45 à 55 0/0 de l'attaque du fer.

SÉANCE DU 27 NOVEMBRE 1896.

Présidence de M. RIBAN, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DELARCHE (Georges), pharmacien, 19, rue Croix-Nivert, à Paris ;

M. DUPONT (François), ingénieur-chimiste, 33, rue de Dunkerque, à Paris ;

M. BERGE, chimiste, 8 bis, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine) ;

M. C. BLANC, 11, rue Gavarni, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. BABU NAGENDRA NATH SEN GUPTA, chimiste, 36, Lower Chitpore Road, Foudzari Balakhana, à Calcutta ;

M. LEFÈVRE (Léon), ingénieur, préparateur de chimie à l'École polytechnique, à Paris ;

M. le chef du laboratoire de chimie de la section technique de l'artillerie, à Paris ;

M. VICENTE JOSÉ DE SEIÇA, pharmacien en chef des hôpitaux de Coimbra (Portugal) ;

M. JOÃO ROCHA, préparateur de chimie à l'Institut industriel de Lisbonne.

Est proposé pour être membre résident :

M. GUICHARD, 4, avenue de l'Observatoire, à Paris, présenté par MM. MOISSAN et GUICHARD.

Est proposé pour être membre non résident :

M. JONCOUX, pharmacien de première classe, à Abbeville, présenté par MM. PRUNIER et DELÉPINE.

M. RIBAN annonce que le conseil a ouvert de nouveau une liste

pour la souscription de feuilles supplémentaires. Le coût d'une feuille est de 110 francs.

Souscripteurs :

MM. Moissan.....	1	feuille.
Friedel.....	1	—
Scheurer-Kestner.....	1	—
Suilliot.....	1	—
Schutzenberger.....	1	—
Riban..	1	—
Adrian.....	1	—
Hanriot.....	1	—
Tanret.....	1	—
Le Bel.....	1	—
Lauth.....	1	—
Grimaux.....	40	francs.
Maquenne.....	40	—
Engel.....	40	—

La Société a reçu :

A study of some alloys with iron carbides mainly manganese and tungsten, de M. James de Benneville;

La Revue médico-pharmaceutique de Constantinople;

La Revue de physique et de chimie et de leurs applications industrielles;

The Journal of physical chemistry;

Proceedings of the american academy of arts and sciences;

Handbuch der organischen chemie de Beilstein, troisième volume (8^e fascicule);

Le Traité de distillerie ; industrie de la distillation, de P. Guichard;

La thèse de M. G. Perrier, *Sur les combinaisons du chlorure d'aluminium anhydre avec un certain nombre de composés chimiques*;

Une note de M. Delaurier intitulée : *Recherches philosophiques, mathématiques et chimiques sur l'unité de la matière*.

M. HANRIOT a trouvé dans le sang un ferment soluble, *la lipase*, qui a la propriété de dédoubler les graisses en glycérine et acides gras. Il indique le moyen simple de caractériser la lipase par le dédoublement de la monobutyryne; on peut, de plus, comparer les teneurs en ferment de deux liquides en dosant les quantités d'acide butyrique mises en liberté dans des conditions identiques de temps

et de température. La lipase ne s'est rencontrée dans l'organisme que dans le sang, le pancréas et le foie.

M. Hanriot, montre que la lipase agit de même sur un grand nombre d'éthers et que c'est grâce à leur fonction d'éther que les corps gras sont dédoublés.

M. DARZENS montre qu'en rapportant l'entropie au poids moléculaire elle prend la même forme pour tous les corps ayant des constitutions moléculaires semblables à la condition de les comparer à des états également éloignés du point critique. Il en déduit la formule de Van-der-Waals $\frac{\mu\lambda}{T\lambda} = f\left(\frac{T}{T_c}\right)$ pour la chaleur latente. Il insiste, en terminant, sur la nécessité de former des groupes de corps pour les comparer entre eux au point de vue des états correspondants.

M. E. BLAISE a réalisé la synthèse du 2.2-diméthylpentanedioïque en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'isocapro lactone et en saponifiant le nitrile, ainsi obtenu. Cet acide fond à 118°, son dérivé phénylamidé à 141°,5, son anile à 95-96°, et son anhydride bout à 240-250°. Il est donc différent de l'acide diméthylglutarique produit dans l'oxydation de l'acide campholénique inactif au moyen de l'acide azotique.

En chauffant de même la diméthyl-2.3-butanolide avec le cyanure de potassium, M. Blaise a obtenu également un 2.3-diméthylpentanedioïque qui fond à 82-83°; son dérivé phénylamidé fond à 147-148° et son anhydride bout à 275-283°. Ces constantes sont celles des dérivés correspondants obtenus à partir de l'acide diméthylglutarique provenant de l'oxydation de l'acide campholénique. Faute de substance, l'identification n'a pu être poussée plus loin.

M. Blaise se propose de continuer ce travail, de séparer les quatre isomères possibles du diméthyl-2.3 pentanedioïque et d'étudier leurs rapports avec la constitution du camphre.

M. TANRET a observé que le nitrate d'ammoniaque à la dose de 0^{gr},50 et mieux 0^{gr},75 par 100 centimètres cubes de liqueur de Rautin, empêche la fructification de l'*aspergillus niger* cultivé à 30-40°, tandis qu'à 20-22° il ne fait que le ralentir, même à la dose de 1 gramme.

La vie mycéenne de l'*aspergillus* s'accompagne de deux phénomènes chimiques remarquables : de l'amidon se forme dans le tissu du champignon et de l'acide nitrique libre apparaît dans le milieu de culture. M. Tanret expose les procédés qui lui ont per-

mis de déceler cet acide, dont le liquide de culture peut contenir jusqu'à 0^{gr},40 par 100 centimètres cubes et d'isoler l'amidon dont l'identité chimique avec l'amidon ordinaire a pu être constatée. Cependant l'amidon n'existe pas dans l'*aspergillus* à l'état de grains; il imprègne le tissu, mais à l'état insoluble.

L'auteur a pu forcer l'*aspergillus* à élaborer de l'amidon en le cultivant sur des substances très diverses : glycérine, arabinose, isodulcite, pinite, québrachite, inosites, etc., comme sur le glucose et le lévulose. Le champignon peut en contenir des quantités variables, mais quelquefois assez grandes jusqu'à 4 0/0. On sait que l'*aspergillus* qu'on cultive à la manière ordinaire et qu'on fait sporuler en quelques jours ne renferme pas d'amidon.

M. FERNBACH présente un travail de M. L. Perdrix sur l'oxydation de quelques matières organiques par le permanganate de potasse. M. Perdrix, étudiant l'oxydation des alcools polyatomiques et de leurs dérivés en milieu acidifié par l'acide sulfurique, a constaté que les seuls corps produits dans la réaction sont l'acide carbonique et l'acide formique. Il a dosé exactement les produits de l'oxydation et a reconnu que le mode d'oxydation est en relation directe avec la fonction du corps oxydé. Chaque groupement fonctionnel, alcool primaire, secondaire, acide, aldéhyde, cétone, etc., s'oxyde suivant une équation bien déterminée. De sorte que la constitution d'un corps étant connue, on peut déterminer à l'avance l'équation qui exprime son oxydation, et inversement, on peut déterminer la nature d'un des groupements fonctionnels d'un corps dont les autres sont connus, d'après la nature et la quantité des produits de son oxydation.

Cette loi générale présente des exceptions pour les corps qui renferment un reste d'hydrocarbure, tels que CH^3 ou CH^2 ; ils présentent une résistance spéciale, dont M. Perdrix a étudié quelques cas.

M. JOFFRE remet à la Société chimique, de la part de M. J. STOKLASA, professeur de chimie agricole à Prague, un exemplaire de la première partie de ses études chimiques et physiologiques sur les superphosphates.

M. Joffre explique que ce volume contient spécialement l'étude des corps contenus dans la partie des superphosphates qui est soluble dans l'eau, et que les recherches qui y sont exposées semblent présenter beaucoup d'intérêt et devoir faire le plus grand honneur à leur auteur.

M. FRIEDEL présente une note de M. A. BERG *sur le mode de formation de l'élaterine dans l'ecballium elaterium*; une note de M. Paul BOURCET *sur le parabenzoyltoluène*; et un mémoire de M. COLLET *sur l'action des chlorures d'acides halogénés sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium*.

M. MAQUENNE présente une note de M. G. PATUREL *sur la composition chimique et la valeur agricole des scories de déphosphoration*.

M. BÉHAL présente une note de M. SENDERENS *sur un nouveau mode de combinaisons métalliques : alliages du cadmium avec l'argent et le cuivre*; une note de M. WEISBERG *sur la solubilité du sulfite de chaux dans l'eau pure et dans les liquides sucrés*.

M. LESCEUR a envoyé une série de notes *sur le dosage alcalimétrique des différents métaux : aluminium, fer, cuivre, argent, etc.*

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 2 DÉCEMBRE 1896.

Présidence de M. PH. DE CLERMONT.

Est nommé membre résident :

M. GUICHARD, 4, avenue de l'Observatoire, à Paris.

Est nommé membre non résident :

M. JONCOUX, pharmacien de 1^{re} classe, à Abbeville.

Est proposé pour être membre résident :

M. LUCAS, 13, rue de Paris, à Saint-Brice, présenté par MM. CHARPY et MOISSAN.

La Société chimique a reçu du Ministère l'avis que le Congrès des Sociétés savantes ouvrira ses séances le mardi 20 avril prochain, à deux heures.

Les membres de la Société chimique qui désirent prendre part à ce Congrès sont priés de se faire inscrire au secrétariat en indiquant le titre de leurs communications.

M. LUCAS présente une note *sur le dosage du soufre dans le fer* et les résultats comparatifs des méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans le fer.

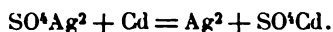
M. O. Ducru signale un dépôt de bleu de Prusse observé dans des bouteilles contenant du vinaigre fabriqué avec du vin rouge et décoloré avec du noir animal non lavé.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 198. — Sur un nouveau mode de combinaisons métalliques. Alliages du cadmium avec l'argent et le cuivre; par M. J.-B. SENDERENS.

I. — *Cadmium et argent.*

Dans un flacon rempli d'une solution titrée de sulfate d'argent, j'ai introduit un poids connu de cadmium pur. Le flacon a été ensuite fermé par un bouchon à l'émeri recouvert d'une couche de cire et abandonné à la température ordinaire. Dès l'instant de son immersion, le barreau de cadmium précipite l'argent, et la précipitation se poursuit d'une façon assez régulière sans que l'on aperçoive dans la liqueur ou autour du barreau la moindre bulle de gaz. Au bout de quarante heures, j'ai retiré le cadmium, et en examinant la liqueur, j'ai constaté qu'elle renfermait encore des traces d'argent. En ce moment donc, la précipitation de l'argent s'achevait à peine, et néanmoins la perte de poids éprouvée par le cadmium, ou, en d'autres termes, le cadmium précipitant s'est trouvé de près d'un tiers supérieur à celui qu'aurait exigé l'argent précipité, en calculant ce cadmium d'après l'équation :



On a, en effet :

	Calculé.	Trouvé.
Cadmium	0 ^{gr} ,458	0 ^{gr} ,585

Dans une seconde expérience qui a duré 15 jours, et faite, comme toutes du reste, à la température ordinaire, le poids du cadmium perdu par le barreau immergé s'est trouvé le double de celui qui est calculé d'après l'équation ci-dessus.

	Calculé.	Trouvé.
Cadmium	0 ^{gr} ,458	0 ^{gr} ,921

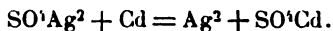
Il résulte de cette expérience qu'après la précipitation totale de

l'argent, une nouvelle quantité de cadmium entre en réaction. Cet excès de cadmium n'a pu être employé à décomposer l'eau, car il n'y a pas eu le moindre dégagement de gaz; mais peut-être la fermeture adoptée n'était-elle pas assez hermétique, et y a-t-il eu une lente oxydation du cadmium par l'air introduit?

Pour lever tous les doutes, dans les expériences suivantes, qui ont duré un, quatre et cinq mois, je me suis servi de matras d'essayeur fermés à la lampe. Ici encore, il n'y pas eu de production de gaz et la conclusion a été que l'excès de cadmium devient d'autant plus grand que l'expérience est plus prolongée, comme l'indique le tableau suivant :

DURÉE DES EXPÉRIENCES.	CADMIUM.		Excès de cadmium.
	Calculé.	Trouvé.	
40 heures.....	0 ^{gr} 0,458	0 ^{gr} 0,585	0 ^{gr} 0,127
9 jours.....	0,458	0,768	0,310
15 jours.....	0,458	0,921	0,463
1 mois.....	0,458	1,172	0,714
4 mois.....	0,458	2,816	2,358
5 mois.....	0,458	2,987	2,529

A la fin des expériences et quelle qu'en soit la durée, les liqueurs sont toujours neutres. Le cadmium est contenu dans ces liqueurs à l'état de sulfate (SO^4Cd), et dans la proportion indiquée par l'équation :



On a, en effet :

	CADMIUM DE LA LIQUEUR.		SO^4H^2 .	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
Après 15 jours.....	0 ^{gr} 0,458	0 ^{gr} 0,452	0 ^{gr} 0,408	0 ^{gr} 0,402
— 5 mois.....	0,458	0,435	0,408	0,401

Le reste du cadmium perdu par le barreau et qui s'élève de 0^{gr},127 à 2^{gr},529, selon la durée des expériences, se trouve donc tout entier dans le dépôt. Or, il ne peut s'y trouver, ni à l'état de sel basique, puisque tout l'acide sulfuri que reste dans la liqueur en

formant du sulfate neutre de cadmium; ni à l'état d'oxyde, puisque les expériences ont été faites à l'abri de l'air et que l'eau n'a pas été décomposée. Si le cadmium s'était oxydé aux dépens des éléments de l'eau, l'oxydation de 2^{gr},529, qui représente l'excès du cadmium après cinq mois, aurait fourni un demi-litre d'hydrogène. Or, il n'y a pas eu la moindre trace de gaz.

On est donc obligé de conclure que le cadmium en excès est contenu dans le dépôt à l'état métallique et qu'il y a été entraîné pour former un alliage avec l'argent précipité.

La formation de cet alliage, si elle se faisait uniquement durant la précipitation, serait assez facile à comprendre, et l'on sait que divers chimistes ont soutenu de semblables combinaisons. Ce qu'il y a de singulier dans le cas qui nous occupe, c'est que la majeure partie de l'excès de cadmium se dépose après la précipitation totale de l'argent.

Il faut en conclure que le cadmium est capable de s'unir, à la température ordinaire, avec l'argent humide et réduit en poudre impalpable, telle qu'on l'obtient par précipitation.

Ce mode particulier de combinaison métallique se démontre par des expériences directes : si on laisse séjourner en tube scellé du cadmium dans une solution de sulfate de cadmium, il ne varie pas sensiblement de poids. Une lame de cadmium, qui pesait 2^{gr},07 avant d'être introduite dans une pareille solution, pesait, après cinq mois d'immersion, 2^{gr},065. Cette légère différence provenait d'une oxydation par l'air dissous et par celui qui restait dans le tube, d'où étaient résultés quelques flocons blancs d'hydrate Cd(OH)².

Mais si, dans cette solution de sulfate de cadmium, on introduit de l'argent récemment précipité par le cadmium et qu'on y laisse séjourner en tube scellé une lame de cadmium, on constate que cette lame diminue notablement de poids et d'autant plus que l'expérience est plus prolongée. C'est ainsi qu'une lame de cadmium placée dans ces conditions avait perdu :

Après 15 jours.	0 ^{gr} ,134
— 5 mois.	0,905

La partie de la lame qui était plongée dans le dépôt d'argent était profondément rongée par son contact avec l'argent, dont la surface était renouvelée de temps à autre par l'agitation. Il n'y a jamais eu le moindre dégagement de gaz.

Si, au lieu d'une solution de sulfate de cadmium, on emploie simplement de l'eau distillée, dans laquelle on introduit avec l'argent

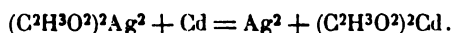
précipité un barreau de cadmium, les résultats, comme on devait s'y attendre, restent sensiblement les mêmes.

L'alliage de cadmium et d'argent qui se forme dans les circonstances que je viens de signaler, est une poudre noire qui s'oxyde à l'air avec une extrême facilité. De là vient que les lavages, surtout à l'eau chaude, transforment une grande partie du cadmium en hydrate $\text{Cd}(\text{OH})^2$. Traité par l'acide chlorhydrique, l'alliage se décompose en argent métallique qui se dépose et en cadmium qui se dissout à l'état de chlorure avec dégagement d'hydrogène.

La formule de cet alliage, après cinq mois d'immersion du barreau de cadmium, est très voisine de AgCd^3 , et comme, dans l'intervalle du quatrième au cinquième mois, l'augmentation du cadmium a été peu sensible, on peut admettre que l'alliage définitif tend vers la formule AgCd^3 .

Nous allons retrouver cette même formule avec l'acétate d'argent.

Le cadmium, en effet, donne avec les solutions d'acétate d'argent des résultats semblables à ceux qui viennent d'être exposés pour le sulfate d'argent. En comparant le cadmium qui est réellement entré en réaction avec celui qui serait calculé d'après l'équation :



On a le tableau suivant :

DURÉE DES EXPÉRIENCES.	CADMIUM.		EXCÈS de cadmium.
	Calculé.	Trouvé.	
15 jours.....	gr 0,640	gr 1,281	gr 0,641
1 mois.....	0,640	2,148	1,503
5 mois.....	0,640	4,402	3,762

Ces réactions, faites en tubes scellés et à la température ordinaire, ne donnent lieu à aucun dégagement de gaz. Les liqueurs après la précipitation sont neutres et renferment le poids d'acétate de cadmium marqué dans l'équation ci-dessus. L'excès de cadmium est tout entier dans le dépôt, et les arguments développés à l'occasion du sulfate d'argent amènent à conclure qu'il se forme un alliage de cadmium et d'argent. En prenant les valeurs fournies par l'expérience de cinq mois, on voit que cet alliage tend vers la composition AgCd^3 .

Avec les solutions d'azotate d'argent, le cadmium se recouvre

d'un dépôt d'argent très adhérent, qui limite la réaction et ne permet pas d'évaluer avec précision la perte de poids éprouvée par le barreau immergé. (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 15, p. 208.)

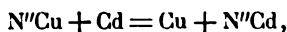
II. — Cadmium et cuivre.

J'ai fait agir, à la température ordinaire, un barreau ou une lame de cadmium sur des solutions de sulfate, de chlorure et d'acétate de cuivre qui remplissaient des flacons bouchés à l'émeri ou des tubes scellés à la lampe. Comme ces différents sels se dissolvent facilement dans l'eau, j'ai pu étudier l'influence de la concentration sur la marche du phénomène, ce que ne m'avait pas permis la faible solubilité du sulfate et de l'acétate d'argent. J'ai donc employé chaque sel à trois degrés de dilution (A, B, C) qui correspondaient à 1/2, 1/10^e, 1/50^e de molécule de sel par litre. En d'autres termes, ces solutions renfermaient :

A. Cuivre par litre.....	31,5 ^{gr}
B. —	6.3
C. —	1,26

La vitesse de la réaction varie quelque peu d'un sel à l'autre, et pour un même sel elle augmente avec la dilution. Ainsi les solutions qui renferment 1/10^e de molécule par litre sont décolorées et, par conséquent, totalement précipitées après six à huit jours, tandis que les solutions qui contiennent 1/2 molécule ne le sont guère qu'au bout de quinze jours.

Dans aucun cas, soit durant, soit après la précipitation du cuivre, je n'ai constaté le moindre dégagement de gaz. Par ailleurs, les liqueurs sont neutres et répondent à l'équation :



N'' désignant un des trois acides.

Et néanmoins, la perte éprouvée par le cadmium immergé est notablement supérieure à celle qui serait calculée d'après cette équation, ce qui ne peut s'expliquer que par la formation d'un alliage du cuivre avec l'excès de cadmium. Mais tandis qu'avec les sels d'argent, cet excès de cadmium augmente après la précipitation de l'argent, il reste invariable avec les solutions cupriques dès que tout le cuivre est précipité. C'est ce que montrent les résultats suivants obtenus avec des solutions renfermant 1/10^e de molécule de sel par litre.

	CADMIUM.		Excès de cadmium.
	Calculé.	Trouvé	
<i>Sulfate de cuivre</i> (Volume = 120 ^{cc}).			
Après 8 jours.....	RT 1,333	RT 1,638	RT 0,305
— 1 mois.....	1,333	1,638	0,305
— 5 mois.....	1,333	1,640	0,307
<i>Chlorure cuivrique</i> (Volume = 120 ^{cc}).			
Après 15 jours.....	R 1,333	RT 1,601	RT 0,268
— 5 mois.....	1,333	1,612	0,279

En partant des valeurs inscrites dans ces tableaux, on voit que l'excès de cadmium, c'est-à-dire que le cadmium combiné avec le cuivre représente sensiblement le quart du cadmium calculé ou le quart d'un atome $1/4$ Cd, dans le cas du sulfate de cuivre, et $1/5$ Cd pour le chlorure.

Ce rapport entre l'excès de cadmium et le cadmium calculé est indépendant de la quantité de solution employée, mais il varie avec la dilution. C'est ainsi qu'avec les trois dilutions A, B, C, dont il a été parlé plus haut, on a :

	SOLUTIONS.	CADMIUM calculé Cd.	Excès de cadmium Cd.	$\frac{Cd_e}{Cd_c}$
Sulfate de cuivre.....	A.	RT 3,330	RT 0,286	1/12
	B.	1,333	0,305	1/4
	C.	0,222	0,073	1/3
Chlorure cuivrique.....	A.	3,114	0,230	1/14
	B.	1,333	0,268	1/5
	C.	0,251	0,079	1/3
Acétate de cuivre.....	A (1).	1,736	0,416	1/4
	B.	1,478	0,492	1/3
	C.	0,202	0,250	1/2

(1) La solution A de l'acétate de cuivre renfermait $1/4$ de molécule seulement, à cause de la solubilité relativement faible de ce sel.

Ces résultats peuvent s'interpréter de deux manières. Ou bien, on se trouve en présence de toute une série de combinaisons mé-

talliques, Cu^2Cd , Cu^3Cd , Cu^4Cd , Cu^5Cd ; ou bien l'alliage a une formule constante et les différences proviennent de la quantité plus ou moins grande de cuivre qui, selon les circonstances, entre en combinaison. L'aspect homogène que présente le dépôt de cuivre et de cadmium vu au microscope semblerait favoriser la première de ces deux interprétations; mais, d'un autre côté, les faits signalés avec les sels d'argent sont plus favorables à la seconde, et l'on est porté à croire que les différences observées ne sont que l'effet de la dilution qui fournit une plus grande proportion du même alliage en facilitant la réaction.

L'azotate de cuivre, de même que l'azotate d'argent, ne se prête pas à ce genre d'expériences, à cause de l'adhérence du dépôt au barreau immergé. (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 15, p. 208.

Cette même adhérence du dépôt limite l'action du cadmium sur les solutions concentrées d'azotate et d'acétate de plomb. Avec les solutions étendues d'acétate de plomb, le plomb est complètement précipité, mais le cadmium précipitant ne présente sur le cadmium calculé d'après la loi de Richter qu'un très faible excès. C'est un excès du même genre que l'on rencontre dans d'autres précipitations métalliques et dont il sera parlé dans une prochaine communication.

N° 199. — Sur la solubilité du sulfite de chaux dans l'eau pure et dans les liquides sucrés; par M. J. WEISBERG.

La question de la solubilité du sulfite de chaux a pris une certaine importance dans les dernières années surtout depuis que l'application de l'anhydride sulfureux au traitement des jus sucrés a la tendance de se répandre de plus en plus dans l'industrie du sucre.

Comme les jus traités par l'acide sulfureux contiennent toujours de la chaux, le traitement donne naturellement lieu à la formation de sulfite de chaux qui, par certains chimistes, est déclaré comme plus ou moins soluble.

Ayant eu à nous occuper de l'application la plus avantageuse du gaz sulfureux au traitement des jus, nous avons été amené à rechercher également le degré de solubilité du sulfite calcique dans l'eau et dans les liquides sucrés. Comme les résultats acquis peuvent avoir également intérêt au point de vue chimique en général, nous avons cru utile d'en communiquer dans ce *Bulletin* les principaux points.

Passons d'abord en revue les données de la littérature qui

existent sur la question de la solubilité du sel en question. Dans le *Dictionnaire Wurtz* nous trouvons le renseignement suivant : « Une partie de sulfite de calcium se dissout dans 800 parties d'eau ». Dans d'autres traités de chimie nous trouvons la mention simple : peu soluble ou difficilement soluble dans l'eau.

M. Battut, un des chimistes compétents de l'industrie sucrière, s'est occupé de la détermination de la solubilité du sulfite dans les liquides sucrés et il a trouvé (1) qu'un litre de liquide sucré à 10 0/0 dissout 0^{gr},368 de CaSO_3 et qu'un litre de liquide sucré à 30 0/0 dissout 0^{gr},374 de ce sel. Mais, les chiffres de M. Battut ne peuvent pas prétendre à une grande exactitude. Ce chimiste, au lieu de doser directement dans la solution le sulfite ou l'acide sulfureux correspondant, a déterminé la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et, la quantité de chaux obtenue, il l'a calculée en sulfite, ce qui fait qu'une grande partie de chaux trouvée dans les analyses n'était en réalité que du sulfate de chaux, car, pendant les manipulations même de l'analyse (la précipitation de la chaux par l'oxalate devant se faire à une température élevée), une partie de sulfite se transforme en sulfate.

Un autre chimiste, M. Eckleben (2), a trouvé qu'un liquide sucré à 8 0/0 dissout 0^{gr},15674 de CaSO_3 par litre, donc une quantité beaucoup plus faible que les chiffres trouvés par M. Battut.

Le sulfite de chaux se transforme très facilement en sulfate. C'est ainsi qu'un sulfite de chaux « chimiquement pur » du commerce contenait, d'après notre analyse, 25 0/0 de chaux à l'état de sulfate.

Le sulfite qui nous a servi dans nos essais a été préparé en introduisant du gaz sulfureux pur dans un lait de chaux pure jusqu'à sursaturation. Le lait, contenant le sulfite, a été filtré, lavé sur le filtre jusqu'à disparition de toute réaction acide, ensuite séché dans du papier à filtrer et mis pendant vingt-quatre heures sous cloche sur l'acide sulfurique concentré.

Le sulfite sec, malgré toutes les précautions, contenait encore une certaine quantité de sulfate.

Nous avons préparé trois liquides : a) eau pure; b) une solution sucrée contenant 10 0/0 de sucre et c) une solution sucrée contenant 30 0/0 de sucre.

A 250 centimètres cubes de chaque liquide, nous avons ajouté une quantité égale de 0^{gr},50 de sulfite, agité pendant quelque

(1) *Bull. de l'Assoc. des chim. de sucrerie et de distillerie*, t. 8, p. 227.

(2) *LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten*, p. 618.

temps (à la température ordinaire du laboratoire, d'environ 18°), filtré et ensuite les solutions ont été analysées. Le sulfite de chaux, passé en solution, a été déterminé directement par la méthode iodométrique.

a) 100 centimètres cubes de l'eau pure ont accusé la présence de 0^{gr},0043 ou 0^{gr},043 de CaSO³ par litre.

b) 100 centimètres cubes du liquide sucré à 10 0/0 contenaient 0^{gr},00825 ou 0^{gr},0825 de CaSO³ par litre.

c) 100 centimètres cubes du liquide sucré à 30 0/0 contenaient 0^{gr},0800 ou 0^{gr},0800 de CaSO³ par litre.

Les mêmes liquides sucrés, mélangés avec le sulfite, ont été laissés pendant vingt-quatre heures, de temps en temps agités et après ce laps de temps filtrés et analysés.

b) 100 centimètres cubes du liquide sucré à 10 0/0 ont accusé la présence en solution de 0^{gr},0066 ou 0^{gr},066 de CaSO³ par litre.

c) 100 centimètres cubes du liquide sucré à 30 0/0 ont accusé 0^{gr},0069 ou 0^{gr},069 de CaSO³ par litre.

Les chiffres qui précèdent nous permettent de conclure :

1° Que le sulfite de chaux est beaucoup moins soluble qu'on ne le croyait d'après les données littéraires citées plus haut ;

2° Que le sulfite de chaux, semblable dans ce cas à certains autres sels calciques intéressant la sucrerie et que nous avons étudiés antérieurement (1), que le sulfite de chaux est plus soluble dans un liquide sucré que dans l'eau pure. Qu'une solution sucrée à 30 0/0 ne dissout pas plus de ce sel qu'une solution sucrée à 10 0/0 ;

3° Après vingt-quatre heures les quantités de sulfite en solution ont été trouvées plus faibles non pas parce que, après ce laps de temps, il se dissout moins de ce sel, mais parce qu'une partie du sulfite, en solution, s'est transformée en sulfate.

Cette transformation partielle du sulfite en sulfate s'effectue encore plus vite à une température élevée ou à la température d'ébullition, comme nous le démontrerons par les essais qui suivent.

La solution sucrée à 10 0/0 additionnée de sulfite de chaux a été maintenue en ébullition pendant deux heures (le matras contenant le liquide a été muni d'un réfrigérant ascendant). Le liquide, filtré à chaud et refroidi, a été analysé.

100 centimètres cubes de ce liquide ne contenaient que 0^{gr},0025 de CaSO³ ou 0^{gr},025 par litre.

(1) *Bull. de l'Assoc. des chim. de sucrerie et de distillerie*, t. 9, p. 301 et 733; *Bull. Soc. chim.*, t. 45-46, p. 1907.

Un liquide sucré à 10 0/0 préparé à froid et contenant pour 100 centimètres cubes 0^{gr},0080 de CaSO_3 en solution a été chauffé pendant une heure et demie au réfrigérant ascendant à la température d'ébullition. La solution filtrée ne contenait plus après le chauffage que 0^{gr},0051 de CaSO_3 pour 100 centimètres cubes.

20 centimètres cubes de cette dernière solution ont été évaporés au bain-marie jusqu'à la consistance d'un sirop et ensuite repris dans l'eau. 100 centimètres cubes de la solution, ramenée au volume initial, n'accusaient plus que la présence de 0^{gr},0027 de CaSO_3 .

De tout ce qui précède on voit que le sulfite de chaux en solution est un sel fort peu stable. Il se transforme peu à peu en sulfate; une température élevée de la solution, contenant le sulfite, accélère beaucoup cette transformation du sulfite en sulfate.

Tous les sulfites, d'ailleurs, se transforment plus ou moins vite en sulfates quand ils se trouvent en solution et surtout sous l'influence d'une température élevée.

Les conclusions à tirer de ce qui précède, au point de vue du travail des jus dans les sucreries, seront publiées dans un journal spécialement consacré à cette industrie.

N° 200. — Attaque de la fonte et du fer par la soude caustique en fusion, sous pression; par M. SCHEURER-KESTNER.

Un grave accident s'est produit récemment dans la fabrique de Thann, à la suite d'opérations dans lesquelles on faisait agir la soude caustique fondue sous pression. M. Hanriot, auquel j'en ai fait part, m'a engagé à en publier les circonstances.

Dans un appareil industriel en fonte épaisse, on faisait agir, sous une pression de 4 kilogrammes, de la soude caustique fondue sur un composé sulfoné. L'appareil était muni d'un thermomètre introduit dans un tube de fer vertical, pour prendre la température de la masse intérieure; le tube, bouché par le bas, plongeait par sa partie inférieure dans la masse. La température à laquelle on opérail était située dans les environs de 250°.

Plusieurs opérations successives avaient été faites sans que l'appareil présentât rien d'anormal.

Au moment de quitter son travail, vers midi, le surveillant sortit le thermomètre de son tube pour s'assurer de la température de la masse en fusion, et après l'avoir observé, le laissa tomber un peu brusquement au fond du tube. Un jet de masse en fusion s'élança sur lui, à travers le tube de fer, couvrant sa figure et l'une de ses

mains. La victime de cet accident fut pendant de longs jours entre la vie et la mort, mais finit par survivre aux horribles brûlures dont elle est atteinte.

En dehors de l'émotion que cet accident produisit sur nous, notre curiosité était vivement excitée, et nous attendions avec impatience le moment où le refroidissement de l'appareil nous en permettrait l'examen.

Dans son intérieur, ni le récipient de fonte ni l'agitateur en fer ne présentèrent d'autre particularité que des traces d'attaque sur leur surface, comme on en aperçoit toujours à la surface des chaudières dans lesquelles on a chauffé de la soude.

Le tube de fer ayant renfermé le thermomètre présentait seul des déformations considérables. Il était percé par le fond. Une déchirure assez longue montrait le passage par lequel la masse avait été projetée au dehors. Le métal, dans cette partie du tube, était tellement rongé qu'il n'avait plus qu'une épaisseur réduite à une fraction de millimètre, et à sa base il avait la minceur d'une feuille de papier. Cette faible épaisseur explique comment la chute du thermomètre en verre suffit pour percer le tube, qui, cependant avait, jusque-là, résisté à la pression.

On était donc en présence d'une très forte attaque du fer composant le tube plongeant. L'attaque du fer par la soude caustique est connue de tous les fabricants de soude; mais dans de telles proportions, cela ne s'était pas vu encore, du moins dans notre usine.

Je me souviens cependant d'une chaudière en tôle dans laquelle on concentrait de la soude caustique pour l'amener à 40° B. et dont les têtes de boulons furent, en partie, enlevées par de simples coups de balai de l'ouvrier chargé de la nettoyer.

Mais l'accident arrivé à Thann semblait démontrer que, sous l'action de la pression, l'attaque pouvait être plus violente.

Les essais suivants sont venus confirmer cette hypothèse.

Une petite chaudière en fonte, de laboratoire, munie d'un agitateur et pouvant être fermée, fut chargée de soude caustique pure, et chauffée à 250°, pendant cinq heures à la pression atmosphérique. J'y avais introduit deux morceaux de métal, attachés à l'agitateur, formant deux plaques ayant à peu près la même surface. L'une était en fer et l'autre en fonte. Après l'opération, les plaques, retirées de l'appareil et lavées, ont été pesées. Le fer avait perdu 0,743 0/0 de son poids et la fonte 0,347.

La même expérience faite à une température plus basse, à 210°,

a donné des pertes de métal bien inférieures : 0,27 0/0 pour le fer et 0,15 0/0 pour la fonte.

Ainsi donc, à la pression atmosphérique, le fer est plus attaqué que la fonte et l'attaque s'élève avec la température.

En répétant la même expérience, mais en vase clos et à la température de 250°, l'attaque a été pour le fer de 0,936 0/0 et pour la fonte de 0,424.

La pression augmente donc la facilité avec laquelle le fer et la fonte sont attaqués par la soude caustique en fusion. Il est évident que la qualité du métal doit influencer dans des proportions importantes l'action de la soude, suivant qu'il est plus ou moins chargé de substances étrangères au fer. Mais dans ces trois expériences, faites sur les mêmes échantillons il est intéressant de remarquer que la résistance proportionnelle de la fonte et du fer s'est conservée sous pression comme sans pression. L'attaque de la fonte représente 46 0/0 de celle du fer dans l'opération faite sans pression et 45 0/0 dans celle faite dans le vase clos; mais à une température moindre le coefficient d'attaque de la fonte ne s'est pas éloigné autant de celui du fer et est monté à 56 0/0.

**N° 201. — Sur un échantillon de carbon noir du Brésil ;
par M. H. MOISSAN.**

Le carbon est une variété de diamant noir qui, parfois, possède une cristallisation confuse, parfois présente un aspect chagriné. M. des Cloizeaux a mentionné, dans l'étude qu'il a faite du carbon, différents cristaux, parmi lesquels un cube complet à arêtes arrondies.

On sait que ce carbon, qui est très recherché par l'industrie pour sa dureté (1), se rencontre surtout au Brésil, dans la province de Bahia, et en petite quantité à Minas Geraes. On a signalé aussi son existence dans l'île de Bornéo.

L'échantillon de carbon que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie a été trouvé le 15 juillet 1895, dans une terre diamantifère de la province de Bahia, au Brésil, par un mineur du nom de Sergis Borgès de Carvalho. Il a été rencontré dans les terrains de la deuxième compagnie d'exploitation, qui se trouvent entre la rivière « Rio de Rancardor » et le ruisseau « das Bicas », sur le territoire de la ville de Lençoes.

(1) On l'emploie surtout pour armer les couronnes des machines perforatrices dont on se sert pour faire les sondages. Lorsqu'il est de bonne qualité, sa valeur est voisine de 65 francs le carat.

L'échantillon actuel, qui appartient à M. C. Kahn, pèse maintenant 630 grammes, soit 3073 carats. C'est, par conséquent, le plus gros échantillon de carbone qui ait été trouvé jusqu'ici. On avait rencontré précédemment quelques rares échantillons de carbone de 600 à 800 carats, et un seul de 1700 carats; encore ce dernier était-il peu homogène et de qualité inférieure.

Ce nouveau carbone, de forme arrondie, est d'un noir bien franc et sa surface est tantôt chagrinée, tantôt unie. La partie chagrinée, examinée à la loupe ou au microscope, avec un faible grossissement, a l'aspect d'une matière qui aurait laissé échapper des gaz, étant encore à l'état pâteux. Elle ressemble beaucoup à la surface des grains de carbone microscopiques que nous avons obtenus dans nos culots d'argent et de fer comprimés par un refroidissement brusque dans l'eau. La couleur aussi est identique.

Ce carbone est poreux; depuis qu'il a été retiré du sol, c'est-à-dire depuis deux mois, il a perdu en poids environ 19 grammes; au moment où il a été trouvé, il pesait 3167 carats.

En résumé, c'est le plus bel échantillon de carbone noir qui ait été rencontré jusqu'ici dans les terrains diamantifères du Brésil.

**N° 202. — Etude de quelques météorites ;
par M. H. MOISSAN.**

La découverte du diamant transparent dans la météorite de Canon-Diablo m'a conduit à reprendre l'étude de quelques météorites métalliques ou holosidères (Daubrée), pour rechercher si toutes contenaient du carbone et sous quelle forme elles renfermaient ce métalloïde.

On sait que, parmi les météorites recueillies à la surface de la terre, celles qui sont entièrement formées d'alliages ferrugineux sont de beaucoup les moins nombreuses. Cependant leur nombre est assez élevé pour qu'une étude méthodique de ces météorites holosidères fournisse de curieux résultats au point de vue du carbone qu'elles peuvent renfermer (1).

Comme il nous est impossible d'aller chercher, dans les couches profondes de notre globe, les métaux qui s'y trouvent et qui, vraisemblablement, sont la cause de la densité élevée de la terre par rapport aux roches de sa surface, nous devons nous contenter des fragments qui proviennent de la dislocation d'autres planètes.

(1) D'après M. Stanislas Meunier, le nombre de fers météoriques connus était, en 1880, d'environ 110; et plus de la moitié de ces échantillons avaient été recueillis aux États-Unis [Météorites (*Encyclopédie chimique*, p. 439)].

Le nombre des échantillons que nous avons pu étudier est malheureusement assez restreint. Nous les devons presque tous à l'obligeance de M. Stanislas Meunier, qui poursuit toujours, avec la plus grande ardeur, ses importantes recherches sur ces belles questions.

N° 1. *Fer de Kendall County du Texas.* — Petit fragment scié, pesant 59^{gr},950, à surface lisse, présentant des figures à contours rectilignes. Il renferme quelques géodes qui, examinées à la loupe, paraissent tapissées d'une substance noire. L'attaque a été faite par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. La matière se désagrége rapidement et il reste une poudre métallique, cristalline, qui disparaît en peu d'instants dans l'eau régale.

Après cette attaque par l'eau régale, le résidu est formé d'une matière noire amorphe et de petits grains transparents, irréguliers, très abondants. Des traitements successifs et répétés par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique font disparaître toute la partie transparente. Le résidu noir brûle dans l'oxygène en donnant de l'acide carbonique. C'est un carbone amorphe, assez difficilement attaquant par le mélange ordinaire d'acide nitrique et de chlorate de potassium. Dans cette oxydation, il ne se fait pas trace d'acide graphitique.

La partie transparente est formée de saphirs et de petits grains de couleur vert bouteille, rongés sur les bords par les acides et non déterminés. Leur destruction est complète lorsqu'on traite le résidu par des attaques successives au fluorhydrate de fluorure de potassium en fusion et à l'acide sulfurique bouillant.

En résumé, la masse de fer de Kendall County renferme du carbone amorphe et ne contient ni graphite ni diamant.

N° 2. *Fer de Newstead de Roxburghshire, trouvé en 1827, en Écosse* (échantillon du British Museum). — Échantillon du poids de 8^{gr},10, à surface polie, présentant des parties de couleur noire.

Après attaque par l'acide chlorhydrique étendu, il reste un résidu noir abondant, très riche en carbone. Au microscope, on n'y reconnaît pas de carbone filamenteux marron, mais on y distingue nettement la présence du graphite.

Trois attaques par le mélange oxydant fournissent un oxyde graphitique jaune, de forme un peu contournée, sans aspect cristallin bien net. Après destruction de cet oxyde graphitique par l'acide sulfurique bouillant, traitement par le fluorhydrate de fluorure en fusion, puis à nouveau par l'acide sulfurique, il ne reste qu'un résidu très faible formé de quelques grains transparents à surface attaquée. Après un nouveau traitement au fluorhydrate,

puis à l'acide sulfurique bouillant, on ne trouve plus rien sous le champ du microscope. Le fer de Newstead de Roxburghshire renferme du carbone amorphe, du graphite, mais pas de diamant.

N° 3. *Déesite découverte en 1866 dans la Sierra de Déesa, au Chili.* — Cette météorite non homogène nous a donné, après attaque par l'acide fluorhydrique, un résidu abondant composé : 1° de grains transparents irréguliers ; 2° de masses irrégulières riches en silice ; 3° d'une substance noire peu dense, renfermant des fragments irréguliers, ayant l'éclat du graphite. Nous n'y avons pas rencontré de carbone noir filamenteux.

La matière noire est entièrement formée par du carbone graphitique. Dès la première attaque par le mélange oxydant, on obtient un oxyde graphitique vert et, à la troisième attaque, il reste des fragments transparents, de forme allongée ou contournée qui, chauffés, déflagrent en se transformant en acide pyrographitique.

En faisant subir au résidu les traitements habituels à l'acide sulfurique, au fluorhydrate de fluorure de potassium, et enfin à l'acide sulfurique bouillant, il ne nous est resté que trois petits fragments dont deux sont à surface nettement attaquée et dont le troisième possède une belle limpidité. Ce dernier a été placé sur une petite nacelle de platine dans un courant d'oxygène à 1000°.

La petite cupule qui supportait cette nacelle, examinée ensuite au microscope, avec un faible grossissement, nous a montré que cette parcelle s'était dépolie, mais n'avait pas brûlé dans l'oxygène. Cette météorite de Déesa ne renferme pas de diamant, mais contient une très petite quantité de graphite, et la forme de l'oxyde graphitique obtenu indique que cette matière a dû être soumise à une certaine pression qui, cependant, n'était pas très élevée.

N° 4. *Caillite, fer de Toluca-Xiquipilso, Mexique* (chute de 1784). — Le fragment mis en attaque présentait une belle surface polie et pesait 60^{gr},050. Le résidu obtenu était très faible et, examiné au microscope, nous y avons remarqué quelques grains transparents, quelques fragments verdâtres, de petits grains noirs, pas de charbon amorphe, pas de graphite apparent.

Après des traitements aux acides, tous les petits fragments transparents ont disparu et, après attaque par le fluorhydrate de fluorure de potassium en fusion, il n'est rien resté.

Le fer de Toluca ne renferme aucune variété de carbone.

N° 5. *Fer de Novy-Urej, Krasnoslobodsk, gouvernement de Penza, Russie* (tombé le 23 août 1886). — Petit fragment de couleur foncée, présentant au microscope quelques pointements de couleur bronze ; son poids était de 0^{gr},410.

Cette météorite est charbonneuse et non pas holosidère. On sait que c'est la première météorite dans laquelle MM. Jerofeïeff et Latchinof ont découvert l'existence du diamant noir.

L'attaque par l'acide chlorhydrique étendu est assez lente et l'on reconnaît de suite, en examinant le dépôt au microscope, qu'on est en présence d'une météorite riche en matière siliceuse.

Au premier traitement par l'acide sulfurique bouillant, la matière se désagrége et finalement, dans le fluorhydrate de fluorure en fusion, toute la matière siliceuse disparaît. On reconnaît au microscope l'existence de petites masses irrégulières, de couleur foncée. Après le traitement au chlorate de potassium et à l'acide azotique, nous n'avons pas, au microscope et à la déflagration, trouvé trace d'oxyde graphitique. Il ne faut pas oublier, cependant, que l'échantillon que nous avons étudié ne pesait pas même un demi-gramme.

Après une nouvelle attaque au fluorhydrate de fluorure, puis à l'acide sulfurique bouillant, nous avons reconnu, au microscope, un résidu de couleur foncée, ayant l'aspect du diamant noir et constitué par des agglomérations de petites masses granulées. Tous ces grains noirs brûlent dans l'oxygène à 1000°, et un petit grain transparent, qui avait résisté à toutes ces attaques, a été retrouvé intact après la combustion.

Nous ajouterons que ces petites parcelles de diamant noir tombent au fond de l'iodure de méthylène.

Ces expériences ne font que confirmer celles de MM. Jerofeïeff et Latchinof. Le fer de Novy-Urej renferme du diamant noir.

N° 6. *Fer de Canon-Diablo*. — Comme il nous restait un fragment de cette météorite du poids de 20^{gr},200, nous l'avons dissout dans l'acide chlorhydrique étendu pour vérifier nos premiers résultats. Ce fragment ne présentait, sur la partie extérieure, ni veine noire, ni cavité présentant du diamant transparent. Après des traitements identiques à ceux dont nous avons parlé précédemment, nous avons isolé trois petits grains qui avaient toutes les propriétés du diamant noir, mais le fragment de météorite étudié ne renfermait pas de diamant transparent.

C'est donc la répétition de l'expérience connue de M. Friedel.

Nous pouvons déduire de ces recherches les conclusions suivantes : dans quelques météorites holosidères, il n'y a pas de carbone ; dans d'autres, on rencontre soit du carbone amorphe, soit un mélange de cette variété et de graphite. Enfin, dans une seule météorite jusqu'ici, celle de Canon-Diablo, j'ai trouvé réunies les

trois variétés de carbone : diamant noir et transparent, graphite et carbone amorphe.

**N° 203. — Étude du graphite extrait d'une pegmatite ;
par M. H. MOISSAN.**

Nous avons établi, dans des recherches antérieures, qu'une élévation suffisante de température, à la pression ordinaire, transformait une variété quelconque de carbone en graphite. De plus, nous avons démontré que tous les graphites produits dans un bain métallique en fusion (fer, chrome, tungstène, molybdène, vanadium, platine, etc.) étaient foisonnants. Au contraire, les graphites obtenus par volatilisation du carbone dans l'arc électrique ou simple transformation calorifique, ne présentaient pas la propriété de foisonner lorsqu'on les chauffait après les avoir additionnés d'une trace d'acide azotique. Ces recherches nous ont amenés à reprendre l'étude de quelques graphites naturels.

On sait que M. Berthelot a donné du graphite la définition suivante : « Toute variété de carbone susceptible de donner par oxydation un oxyde graphitique. »

Cet oxyde graphitique s'obtient le plus souvent par la méthode de Brodie, en soumettant le graphite à l'action d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Nous avons remarqué qu'en projetant du chlorate de potassium bien sec dans l'acide nitrique très concentré, il s'y dissout instantanément, en fournissant une coloration rouge orangé et, dans ces conditions, à la température de 60°, quelle que soit la variété de graphite employée, on obtient, après une attaque de dix heures, une transformation totale en oxyde graphitique. La plus petite trace d'humidité empêche cette coloration rouge de se produire et diminue beaucoup la vitesse de transformation. L'échantillon de graphite que j'ai étudié provient d'une pegmatite de l'Amérique (sans nom de localité) et je le dois à l'obligeance de M. Damour.

Cette pegmatite est très intéressante, car on sait que cette roche éruptive est arrivée à la surface du sol après avoir été portée à une haute température.

Dans cet échantillon, le graphite se présente en beaux cristaux lamelleux, ayant souvent plus de 1 centimètre de côté, intimement répandus dans toute la masse. Il est facile de séparer le graphite en traitant au bain-marie, à plusieurs reprises, la roche, telle quelle, par un grand excès d'acide fluorhydrique à 50 0/0 de concentration. Tout ce qui est feldspath ou silice ne tarde pas à dis-

paraître. On lave ensuite à l'eau bouillante et l'on sèche à l'étuve.

La pegmatite étudiée renfermait 12,77 0/0 de graphite. Les belles lamelles ainsi obtenues sont flexibles, miroitantes et présentent une surface portant des stries et des impressions triangulaires équilatérales tout à fait caractéristiques.

Ce graphite prend feu dans l'oxygène à la température de 690°; il nous a laissé 5,01 0/0 de cendres qui sont formées surtout de silice, d'alumine et de chaux et qui ne contiennent que des traces de fer. Ce dernier métal a été décelé par le sulfocyanate et le ferrocyanure de potassium; les cendres sont blanches et ont conservé la forme des cristaux de graphite.

La température de combustion est plus élevée que celle du graphite de Scharzbach ou de Ceylan.

Ce graphite est foisonnant. Lorsqu'on l'imbibe d'acide azotique monohydraté, comme l'a conseillé M. Luzzi, puis qu'on le chauffe au rouge sombre, il foisonne abondamment.

Lorsqu'on traite ce graphite par le mélange oxydant de chlorate de potassium et d'acide azotique monohydraté en grand excès, il présente un phénomène curieux.

Nous avons placé 6 grammes de graphite dans un ballon de 500 centimètres cubes, en présence d'une pincée de chlorate de potassium et de 20 centimètres cubes environ d'acide nitrique. Dès le début de la réaction, le graphite prend de suite une belle teinte verdâtre qui provient d'une attaque superficielle et, après quelques heures, il a tellement augmenté de volume au milieu du liquide qu'il remplit à moitié le ballon. A la deuxième attaque, il continue à foisonner et l'on doit le changer de vase, tellement son volume a augmenté. C'est le seul graphite qui, au milieu d'un liquide comme l'acide azotique, nous ait donné une pareille augmentation de volume à 60°. Après la déflagration de l'oxyde graphitique et après sa destruction, nous n'avons trouvé dans le résidu aucune trace de diamant noir ou transparent.

A la septième attaque du mélange oxydant, la transformation en oxyde graphitique, de couleur vert clair, est complète, et, à l'attaque suivante, l'oxyde graphitique est absolument décoloré.

En examinant au microscope, avec un faible grossissement, les fragments de quartz ou de feldspath sur lesquels s'étaient appuyés les cristaux de graphite, j'ai été très surpris de voir qu'ils présentaient des impressions donnant l'image exacte de ces cristaux. Ce sont les mêmes stries et les mêmes triangles qu'un frottement très énergique ne peut effacer.

Ce fait nous amène à penser que le graphite préexistait avant les

roches qui, par leur cristallisation, ont donné naissance à la pegmatite. Par ses propriétés caractéristiques, ce graphite rappelle entièrement les échantillons obtenus dans les métaux en fusion dans notre four électrique. Il a dû être produit dans les mêmes conditions et, au moment où la pegmatite s'est formée, il a été moulé par les cristaux de quartz et de feldspath et a laissé sur ces derniers les impressions qui se trouvaient à sa surface.

**N° 204. — Étude de quelques variétés de graphite ;
par M. H. MOISSAN.**

Après avoir étudié le graphite rencontré dans une pegmatite, nous avons tenu à le comparer aux différents échantillons de graphites naturels.

Graphite de Ceylan. — Ce graphite a été étudié par de nombreux savants. M. Luzzi a établi qu'il était foisonnant ; il l'est cependant beaucoup moins que le graphite que nous avons retiré du platine fondu au four électrique en présence d'un excès de carbone. Traité par le chlorate de potassium et l'acide azotique monohydraté, ce graphite nous a donné, à la septième attaque, un oxyde graphitique vert foncé et, à la neuvième attaque, un oxyde coloré en jaune pâle, dont les fragments deviennent irréguliers. Ce graphite, purifié au préalable par la potasse en fusion et par l'acide fluorhydrique, est entièrement transformable en oxyde graphitique et ne fournit aucun résidu des autres variétés de carbone.

Graphite de Borowdale (Cumberland). — Ce graphite se présente en fragments compacts, d'une structure amorphe non lamelleuse ; traité par l'acide azotique fumant et chauffé sur une lame de platine, il ne foisonne pas ; à la septième attaque par le mélange oxydant, il donne un oxyde jaune pâle non cristallisé.

Lorsqu'on chauffe ce graphite dans un tube à essai, il déflagre et se brise en menus morceaux. Nous avons pensé qu'il renfermait des gaz et nous en avons chauffé 1 centimètre cube au rouge sombre dans le vide. Il s'est dégagé 4^{cc},1 de gaz renfermant 0,7 d'air. Le reste, soit 3^{cc},8, nous a démontré, par l'analyse eudiométrique, que nous étions en présence d'un mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène. Cette occlusion du gaz explique les propriétés explosives du graphite de Borowdale soumis à l'action de la chaleur.

Ce graphite est impur ; il contient 3,12 0/0 de cendres. Elles ont conservé exactement la forme et le volume du graphite ; elles ren-

ferment du fer, de l'alumine, du manganèse, de la chaux et de la silice. Le fer et le manganèse prédominent.

Graphite de Ticondéroga. — Ce graphite a été étudié avec détails par M. Luzzi. Il se présente en lamelles brillantes possédant de nombreuses stries rectilignes. Sous l'action de l'acide nitrique, il foisonne très nettement et fournit une matière feuilletée, d'aspect cristallisé, qui reprend par la pression son volume primitif. Traité par le mélange oxydant, il est complètement transformé en acide graphitique de couleur vert clair dès la septième attaque. Ces cristaux ont conservé la forme du graphite, et, si l'on continue à faire agir le mélange oxydant, à la neuvième attaque, il prend une couleur jaune pâle, et, examiné au microscope, il a perdu toute forme cristalline.

Graphite de Greenville. — Ce graphite se présente en petits cristaux imprégnés de gangue calcaire. Au microscope, on ne retrouve plus sur la roche calcaire l'impression des stries et des triangles équilatéraux de graphite, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment pour une pegmatite.

C'est un graphite foisonnant, ainsi que M. Luzzi l'a indiqué, qui a besoin de huit attaques pour être transformé en oxyde graphitique jaune.

Graphite d'Omesnacle (Groënland). — Ce graphite est amorphe et très impur; la perte au rouge a été de 0,09 0/0 et il nous a donné 21,04 0/0 de cendres. Ces dernières sont presque blanches, contiennent peu de silice et sont très riches en alumine; elles contiennent aussi de la chaux et de la magnésie.

Examiné au microscope, ce graphite se présente en très petits cristaux ressemblant au graphite volatilisé plutôt qu'à un graphite cristallisé dans un bain liquide.

Graphite non foisonnant, ainsi que l'a signalé M. Luzzi.

Graphite de Mugrau (Bohême). — Graphite en masse, ne présentant pas à la coupe de cristaux réguliers. Il renferme de très petits cristaux, visibles au microscope avec un fort grossissement. Son aspect rappelle les graphites obtenus par l'action d'une température élevée sur un carbone amorphe; il n'a certainement pas été produit dans un bain liquide de métaux ou de matières en fusion.

Perte au rouge, 9,21; cendres, 37,32. Ces cendres sont ocreuses; elles renferment une notable quantité de silice, de l'alumine, du fer et des traces de manganèse.

Ce graphite ne foisonne pas. Son oxyde graphitique, qui se produit avec facilité, paraît complètement amorphe.

Graphite de Scharzbach (Bohême). — Ce graphite, assez tendre, a le même aspect que le graphite de Mugrau. Perte au rouge, 6,82; cendres, 44,27, contenant de la silice, du fer, de l'alumine, de la chaux et du manganèse; graphite non foisonnant, fournissant un oxyde graphitique jaune amorphe. Il prend feu dans l'oxygène à la température de 620°.

Graphite de South (Australie). — Graphite très impur, ne présentant pas à la loupe de cristallisation apparente.

Graphite non foisonnant, donnant un oxyde graphitique amorphe, de couleur jaune.

Conclusions. — En résumé, les graphites que l'on rencontre dans la nature peuvent être divisés, comme l'a conseillé M. Luzzi, en graphites foisonnants et non foisonnants. Les premiers paraissent avoir été produits sous l'action de bains en fusion et, en particulier, de bains métalliques, et les seconds peuvent être dus à l'action d'une température élevée sur une variété quelconque de carbone amorphe.

N° 205. — Action du silicium sur le fer, le chrome et l'argent;
par **M. H. MOISSAN.**

La haute température du four électrique nous a permis de préparer un certain nombre de carbures métalliques définis et cristallisés. Nous avons pensé que la même méthode pourrait s'appliquer à l'obtention des siliciures, composés mal déterminés et peu connus jusqu'ici. Nous donnerons aujourd'hui, comme exemple de cette étude, l'action exercée par le silicium sur le fer, le chrome et l'argent; ces trois métaux ayant été choisis plus spécialement après quelques recherches préliminaires.

Siliciure de fer. — Les recherches sur les fontes siliciées ont été assez nombreuses, mais il existe peu de travaux sur le siliciure de fer cristallisé. Par l'action du chlorure de silicium sur le fer porté au rouge, Frémy a obtenu des cristaux de siliciure de formule SiFe (1). Hahn (2) a indiqué l'existence d'un siliciure amorphe de formule SiFe^2 qui, traité par l'acide fluorhydrique, abandonne un résidu soyeux, cristallin de SiFe . Enfin, nous rappellerons l'étude thermochimique de MM. Troost et Hautefeuille sur les fontes siliciées.

Le siliciure de fer a été préparé par union directe du fer et du

(1) *Encyclopédie chimique* de Frémy, art. FER.

(2) HAHN, Recherches chimiques sur les produits de la dissolution de la fonte dans les acides (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 129, p. 57).

silicium, soit dans un four à réverbère chauffé avec du charbon de cornue, soit au four électrique.

Préparation : 1° On dispose dans une nacelle de porcelaine une brasque de silicium cristallisé, représentant environ le dixième du poids du métal employé. Sur ce silicium, on dispose un cylindre de fer doux et la nacelle est placée dans un tube de porcelaine que traverse un courant lent d'hydrogène pur et sec.

On chauffe au moyen de charbon de cornue à une température qui amène une légère déformation du tube, mais qui est inférieure, ainsi que l'on s'en est assuré dans une expérience préliminaire, à la température de fusion du fer doux.

On obtient, après la chauffe, un lingot blanc d'argent, dur et cassant, qui est formé par un siliciure de fer cristallisé, empâté dans un excès de métal.

Dans cette expérience, où deux corps solides, le silicium et le fer, sont portés à une température de 1200°, inférieure à leur point de fusion, il s'est produit un lingot métallique fondu. Cela tient, pensons-nous, à la tension de vapeur du silicium solide, qui permet à ce métalloïde de s'unir au fer et de fournir un siliciure plus fusible que le métal. Nous avons constaté déjà de semblables phénomènes avec le bore, et nous pensons qu'on peut donner la même explication pour le cheminement du carbone dans le fer. A cette température de 1200°, le silicium, le bore et le carbone ont déjà une tension de vapeur qui, bien que très faible, leur permet de donner, avec le fer, et bien avant son point de fusion, des composés liquides ou solides.

2° On place, dans le creuset (1) du four électrique, 400 grammes de fer doux en petits cylindres et 40 grammes de silicium cristallisé. On chauffe quatre minutes avec un courant de 900 ampères et 50 volts. L'expérience doit être faite rapidement, afin d'éviter la formation du siliciure de carbone.

Si l'on augmente les proportions de silicium, le culot obtenu devient difficilement attaquant par les acides, et il est presque impossible de séparer le siliciure formé;

3° On peut encore chauffer au four électrique un mélange d'oxyde de fer et d'un excès de silicium, qui donne de la silice facilement volatile, et un lingot de siliciure de fer contenant un excès de métal.

(1) Le carbone du creuset n'intervient pas dans cette réaction, car nous avons démontré précédemment que, dans la fonte en fusion, le silicium déplaçait le carbone avec facilité.

Dans une expérience faite à la température d'une bonne forge, nous avons chauffé des cylindres de fer doux au milieu de cristaux de silicium. Comme il arrive toujours dans ces conditions, chaque cristal de silicium s'est entouré d'une petite couche d'azoture et d'oxyde, qui empêche la fusion complète et la réunion du métal-loïde en un seul culot. Après l'expérience, les cylindres de fer, retirés de la masse, avaient conservé leur forme et n'étaient fondus en aucun point. Ils étaient transformés en siliciures, jusqu'à l'axe du cylindre et l'on pouvait, par une réaction chimique, séparer et isoler, sous forme de silice, le silicium qu'ils renfermaient, à la teneur de 2 0/0. C'est un nouvel exemple de la tension de vapeur du silicium et de la silice, bien avant leur point de fusion.

Les culots métalliques, préparés par un quelconque de ces procédés, sont attaqués par l'acide nitrique étendu de 4 fois son volume d'eau. L'attaque, très vive au début, se ralentit peu à peu, au fur et à mesure que le métal disparaît.

Après décantation et lavage, il reste un siliciure cristallisé de formule SiFe^2 .

Propriétés physiques. — Le siliciure de fer se présente en petits cristaux prismatiques, brillants, possédant un éclat métallique; sa densité est de 7,00 à $+22^\circ$; son point de fusion est inférieur à celui du fer et supérieur à celui de la fonte. Il agit sur l'aiguille aimantée.

Propriétés chimiques. — L'acide fluorhydrique, en solution aqueuse, attaque le siliciure de fer, et la réaction ne tarde pas à devenir très vive.

Ce résultat est en désaccord avec les expériences de Hahn, qui a mentionné l'existence d'un siliciure de fer inattaquable par l'acide fluorhydrique. Lorsque le siliciure est réduit en poudre fine, l'acide chlorhydrique l'attaque lentement. L'acide nitrique n'a pas d'action sensible sur ce composé, mais l'eau régale le détruit avec formation de silice.

Les hydracides gazeux attaquent le siliciure de fer à une température qui varie du rouge sombre au rouge vif.

L'azotate et le chlorate de potassium, à leur point de fusion, sont sans action. Les carbonates alcalins fondus l'attaquent lentement, tandis qu'un mélange de nitrate et de carbonate le décompose avec facilité.

Analyse. — Le siliciure de fer était attaqué par un mélange de nitrate et de carbonate alcalins; le fer a été dosé sous forme de sesquioxyde et le silicium à l'état de silice.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	Trouvé.				Théorie pour SiFe ³ .
	I.	II.	III.	IV.	
Fer.....	79.20	81.10	82.12	81.43	80.00
Silicium.....	20.95	19.04	18.02	18.59	20.00

Siliciure de chrome. — 1° Lorsque, dans une nacelle brasquée au silicium, on place des fragments de fonte de chrome à 2 0/0 de carbone, métal beaucoup plus infusible que le fer, on peut, en chauffant légèrement au-dessus de 1200° dans un courant d'hydrogène, produire la fusion du chrome, sous forme de siliciure de chrome. Ici encore, grâce à sa tension de vapeur à l'état solide, le silicium a passé dans le chrome, et en a produit la fusion.

Pour réussir cette expérience, il est important de monter son fourneau à réverbère avec soin et d'en augmenter le tirage par un tuyau de 10 à 12 mètres. Dans quelques-unes de ces expériences, le tube de porcelaine s'est aplati et les deux parois se sont soudées l'une à l'autre;

2° On a chauffé, au four électrique, un mélange de silice 60 parties, sesquioxyde de chrome 200, charbon de sucre 70. Durée de la chauffe, dix minutes. Intensité du courant : 950 ampères et 70 volts. On obtient ainsi un culot très bien fondu, cassant et nettement cristallin. Quelques géodes, qui se trouvent à l'intérieur du métal, sont tapissées d'aiguilles de siliciure de chrome.

Les culots métalliques ainsi obtenus, grossièrement pulvérisés, sont traités par l'acide fluorhydrique concentré et froid. Après quelques instants, une attaque assez vive se produit; on modère l'action de l'acide, en ajoutant un peu d'eau pour éviter toute élévation de température qui déterminerait l'attaque du siliciure. On lave à l'eau, et on reprend par l'acide fluorhydrique concentré à froid, jusqu'au moment où toute attaque a cessé. On obtient finalement le siliciure, cristallisé en petits prismes isolés, ou soudés les uns aux autres.

Ce siliciure est souvent souillé d'une petite quantité de siliciure de carbone cristallisé, dont nous n'avons pu le séparer et dont on doit tenir compte dans l'analyse.

Ses propriétés chimiques rappellent assez celles du siliciure de fer. Il se conduit de même vis-à-vis des acides. Le chlore l'attaque au rouge, avec incandescence. L'acide chlorhydrique gazeux le transforme vers 700° en chlorure de silicium et chlorure de chrome. Le nitrate de potasse en fusion donne rapidement un chromate et

un silicate, enfin la potasse fondue l'attaque avec lenteur. Nous ajouterons que le siliciure de chrome raje le quartz et même le corindon avec la plus grande facilité. La plupart des siliciures possèdent d'ailleurs une dureté beaucoup plus grande que les carbures correspondants. On trouvera parmi ces composés des corps plus durs que le siliciure de carbone.

Analyse. — L'analyse du siliciure de chrome nous a présenté certaines difficultés. L'attaque se faisait par un mélange de carbonate de potassium, 2 parties, et azotate de potassium, 8 parties. Le tout était repris par l'acide chlorhydrique. La séparation de la silice que l'on rend insoluble dans les acides, au bain de sable, par deux traitements successifs, est toujours délicate.

La présence du siliciure de carbone que l'on sépare par une attaque spéciale aux acides, et l'existence dans quelques échantillons d'un carbo-siliciure de chrome viennent encore compliquer l'analyse.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	Trouvé.			Théorie pour SiCr^2 .
	I.	II.	III.	
Chrome.....	80.22	79.83	80.36	78.79
Silicium.....	19.60	21.08	19.92	21.21

Action du silicium sur l'argent. — Lorsqu'on chauffe au four électrique un mélange de silicium cristallisé et d'argent pur, on obtient, si la température a été très élevée, un culot métallique qui est recouvert de beaux cristaux. Ceux-ci peuvent, à première vue, être pris pour du siliciure d'argent. En dissolvant l'argent dans l'acide nitrique, on obtient un résidu d'hexagones transparents, colorés en jaune, dont l'analyse démontre qu'ils sont entièrement formés de siliciure de carbone.

Lorsque la température du four électrique est moins élevée, le silicium abandonne l'argent avant sa solidification; il cristallise en partie sous forme de cristaux transparents au microscope, analogues à ceux qui ont déjà été décrits par M. Vigouroux. L'argent, qui entoure ces cristaux, ne nous a pas donné à l'analyse trace de silicium.

La même expérience a été faite au four à réverbère, ainsi que nous l'avons décrite plus haut, et l'argent n'a pas retenu davantage de silicium; il en a été de même dans des essais faits à la forge, et dans des expériences réalisées au four Perrot, dans lequel le silicium était produit par le procédé de Deville (action du sodium sur le fluosilicate), au contact d'argent en fusion.

Dans ces différentes expériences, l'argent liquide dissout du silicium, mais il l'abandonne à l'état cristallin au moment de sa solidification.

Ce phénomène nous semble donc comparable à l'action qu'exerce le phosphore sur l'argent. Ce métal dissout, en effet, une notable quantité de phosphore au-dessus de 1000° et, au point exact où il passe de l'état solide à l'état liquide, on voit la vapeur de phosphore rocher en abondance comme le fait l'oxygène.

Conclusions. — En résumé, l'action du silicium sur les métaux peut nous donner trois résultats différents :

1° Le silicium solide peut, grâce à sa tension de vapeur, s'unir au métal solide et donner, par une action analogue à la cimentation, un véritable siliciure, dont le point de fusion est moins élevé que celui du métal;

2° Le silicium liquide peut s'unir au métal fondu au four électrique;

3° Le silicium se dissout dans le métal liquide, ne forme pas de combinaison avec lui, ou en produit une très instable, et se dépose à l'état cristallin au moment de la solidification de ce métal.

N° 206. — Sur le carbure de manganèse; par M. Henri MOISSAN.

Dans les recherches calorimétriques que MM. Troost et Hautefeuille ont entreprises sur les carbures de fer et de manganèse, ces savants ont fait mention d'un carbure Mn^3C qui se préparait au four à vent et qui, par refroidissement lent, fournissait de véritables solides de clivage.

Nous avons obtenu le même composé au four électrique et nous avons étudié sa décomposition en présence de l'eau.

Préparation. — Pour avoir ce carbure, on chauffe un mélange de charbon de sucre et d'oxyde salin Mn^3O^4 pur, dans les proportions suivantes : oxyde de manganèse 200, charbon de sucre 50.

Il est utile d'opérer la réduction dans un tube de charbon, fermé à l'une de ses extrémités, à cause de la grande volatilité du manganèse à la température du four électrique. Avec un courant de 350 ampères et de 50 volts, la chauffe dure cinq minutes, avec 900 ampères et 50 volts, la réduction est presque instantanée.

Propriétés. — Ce carbure, abandonné à l'air pendant plusieurs jours, se délite avec rapidité, ainsi que MM. Troost et Hautefeuille l'ont démontré.

Sa densité est de 6,89 à 17° . Le fluor l'attaque à froid, avec une

belle incandescence et en produisant un fluorure de coloration violacée, dont nous poursuivons l'étude. Le chlore le décompose à une température peu élevée et, aussitôt que l'incandescence est commencée, elle se continue d'elle-même.

Légèrement chauffé, il brûle dans l'oxygène ainsi que dans le protoxyde et dans le bioxyde d'azote.

Le gaz ammoniac réagit sur le carbure de manganèse au rouge sombre avec mise en liberté d'hydrogène et formation d'un azoture métallique.

Les acides étendus attaquent facilement le carbure de manganèse et l'acide chlorhydrique, en particulier, fournit alors des carbures d'hydrogène liquides, réaction analogue à celle étudiée anciennement par Cloëz avec la fonte de fer.

L'acide chlorhydrique gazeux donne, au-dessous du rouge, du chlorure de manganèse et un dégagement d'hydrogène entraînant une petite quantité de gaz carburés.

L'action de l'eau sur le carbure de manganèse nous intéressait tout particulièrement. Lorsqu'on met ce carbure sur la cuve à mercure, en présence d'un excès d'eau, il y a décomposition de cette dernière, avec formation d'un oxyde blanc, hydraté, et production d'un gaz brûlant avec une flamme peu éclairante.

L'analyse de ce corps gazeux nous a démontré qu'il ne renfermait ni acétylène, ni éthylène et qu'il consistait en un mélange de méthane et d'hydrogène. En employant des carbures plus ou moins riches en carbone et préparés à des températures plus ou moins élevées, la combustion endiométrique nous a fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	III.
Méthane	51.00	51.32	50.60
Hydrogène.....	49.00	48.68	49.40

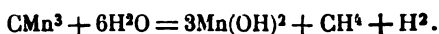
Lorsque ce carbure renferme un excès de manganèse métallique, ce dernier corps décompose l'eau et l'on obtient une plus grande quantité d'hydrogène. Un semblable échantillon, préparé au four à vent, nous a donné, en effet, les chiffres suivants :

Méthane	43.57
Hydrogène.....	56.43

Le carbure, bien saturé de carbone, donne toujours à peu près le même rapport de méthane et d'hydrogène. De plus, on ne rencontre pas de carbures liquides ou solides dans l'eau qui a servi à cette décomposition.

En pesant le carbure mis en expérience et en mesurant les gaz

dégagés, il nous a été possible d'établir la formule de la réaction suivante :



Analyse. — Le dosage du carbone, en tenant compte du graphite que renfermait le composé et le dosage du manganèse, nous ont fourni les chiffres suivants pour $\text{Mn} = 55$:

	Trouvé		Théorie pour Mn^4C .
	I.	II.	
Manganèse.....	93.5	93.22	93.23
Carbone.....	6.5	6.78	6.77

Conclusions. — Le carbure CMn^3 découvert par MM. Troost et Hautefeuille, peut se produire entre 1500 et 3000°. Lorsqu'il est pur, il décompose l'eau à la température ordinaire en donnant un mélange à parties égales de méthane et d'hydrogène. Cette réaction se produit suivant une formule simple.

**N° 207. — Etudes des borures de nickel et de cobalt ;
par M. Henri MOISSAN.**

Les borures de nickel BoNi et de cobalt BoCo peuvent s'obtenir purs et cristallisés par les procédés qui nous ont servi déjà à préparer le borure de fer. Cette préparation se fait par union directe du bore et du métal. On peut la réaliser, soit au four électrique, soit au four à réverbère ordinaire, chauffé au moyen de charbon de cornue.

Préparation au four électrique. — On place dans un creuset de charbon brasqué avec un peu de bore, des fragments de nickel et de cobalt mélangés de $1/10^e$ de leur poids de bore en poudre. On chauffe cinq minutes avec un courant de 300 ampères et de 50 volts.

Préparation au four à réverbère. — Une nacelle de porcelaine est brasquée avec 10 à 12 grammes de bore en poudre. On dispose au-dessus du bore 100 grammes de métal et l'on chauffe dans un tube de porcelaine traversé par un courant très lent d'hydrogène pur et sec.

Quel que soit le mode de chauffage employé, on obtient un culot métallique cassant, formé de borure cristallin, en présence d'un excès de métal. Lorsqu'on a opéré au four électrique, la cristallisation est plus confuse.

Les culots métalliques sont concassés et attaqués par l'acide azo-

tique étendu de son volume d'eau. Pour le cobalt, on peut même prendre l'acide concentré du commerce. Lorsque l'attaque est terminée, il reste un borure cristallisé, le plus souvent en prismes ayant le même aspect que le composé correspondant du fer.

Le borure est ensuite lavé à l'eau distillée, puis à l'alcool et à l'éther. Il est ensuite séché rapidement à l'étuve, car ces composés sont très altérables par l'air humide.

Propriétés physiques. — Les borures de cobalt et de nickel se présentent en prismes brillants de plusieurs millimètres de longueur. La densité du borure de cobalt à 18° est de 7,25. Celle du borure de nickel 7,39. Ces deux composés rayent le quartz avec difficulté; ils sont magnétiques.

Propriétés chimiques. — Le chlore attaque ces deux borures au-dessus du rouge sombre, avec incandescence; il se dégage du chlorure de bore et il se forme un sublimé de couleur jaune pour le nickel, et bleue pour le cobalt. Avec le brome, l'attaque a lieu au rouge naissant, mais elle est peu énergique. Le bromure de bore distille, et il reste un résidu vert dans le cas du cobalt, et jaune pour le nickel. Les borures de nickel et de cobalt, préparés au four électrique, sont à peine attaqués par l'iode au point de ramollissement du verre. Au contraire, les mêmes composés, préparés au four à réverbère, sont nettement attaqués dans des conditions identiques.

A la température ordinaire, ces borures sont indécomposables par l'oxygène ou par l'air sec, mais ils s'altèrent rapidement au contact de l'air humide, et surtout en présence de l'acide carbonique. Au-dessus du rouge sombre, ces borures brûlent avec éclat dans l'oxygène pur. Ils sont attaqués par la vapeur de soufre vers 700° avec incandescence.

A son point de fusion, le chlorate de potassium est sans action, mais, si l'on élève la température, il attaque ces borures avec un grand dégagement de chaleur.

Il en est de même pour l'azotate de potassium en fusion, qui réagit cependant moins violemment et sans incandescence. Un mélange d'azotate et de carbonate de sodium produit une transformation complète en oxyde noir et borate alcalin. Les carbonates alcalins et les alcalis en fusion dissolvent les borures sans incandescence.

Sous l'action d'un courant de vapeur d'eau au rouge sombre, les borures de nickel et de cobalt sont décomposés, produisent un oxyde, et l'acide borique est entraîné par l'excès de vapeur d'eau.

L'acide chlorhydrique, surtout dilué, a peu d'action sur ces borures. L'acide nitrique, au contraire, les attaque vivement et l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique est très violente. L'acide sulfurique étendu ne produit pas d'attaque, tandis que l'acide concentré, à chaud, dégage de l'acide sulfureux.

Analyse. — 1° Le borure a été attaqué dans l'appareil à dosage du bore par l'acide nitrique étendu. L'acide borique, entraîné par l'alcool méthylique, a été pesé sous forme de borate de chaux, en suivant les précautions que nous avons indiquées précédemment.

Le nickel ou le cobalt, entrés en solution nitrique, ont été précipités par la potasse sous forme d'oxyde et pesés ensuite à l'état métallique, après réduction par l'hydrogène ;

2° Le borure a été attaqué par un mélange de nitrate et de carbonate de potassium. On reprend par l'eau ; le cobalt ou le nickel reste insoluble sous forme d'oxyde et l'on pèse le métal. Le borate de potassium est introduit dans l'appareil à dosage du bore, additionné d'acide azotique, et l'analyse est continuée, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

Nous avons obtenu dans ces conditions les chiffres suivants, en partant des poids atomiques Ni = 58,6 et Co = 58,7.

	Trouvé.			Théorie pour BoNi.
	I.	II.	III.	
Nickel.....	85.45	85.11	84.12	84.19
Bore.....	14.51	14.88	14.43	15.81

	Trouvé.				Théorie pour BoCo.
	I.	II.	III.	IV.	
Cobalt.....	83.68	84.06	83.85	85.37	84.22
Bore.....	15.89	16.04	"	"	15.78

Conclusions. — Les borures de nickel BoNi et de cobalt BoCo, s'obtiennent donc facilement cristallisés à partir de 1,200°. Ces nouveaux composés ont des propriétés analogues à celles du borure de fer que nous avons décrit précédemment. Ces borures permettront de faire passer le bore dans un métal, tel que le fer, puisque, à haute température, ainsi que nous l'avons démontré (1), le bore et le silicium déplacent le carbone d'une fonte en fusion.

(1) H. MOISSAN, Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion (*C. R.*, t. 129, p. 1172).

**N° 208. — Sur les carbures d'yttrium et de thorium ;
par MM. MOISSAN et ÉTARD.**

Préparation de l'yttria. — Un certain nombre de minéraux, tels que la gadolinite, l'euxénite, la monazite, contiennent les terres rares du groupe de l'yttria. La méthode habituelle de traitement de ces terres rares consiste à attaquer le minéral pulvérisé par l'acide sulfurique et à précipiter les oxydes par l'acide oxalique. Les oxalates sont lavés, puis grillés à 400° et attaqués cette fois par l'acide sulfurique étendu. La solution limpide est saturée de sulfate de potassium en cristaux. On sait que les sulfates doubles du groupe de cérium (lanthane, didyme) sont insolubles dans une solution de sulfate de potassium, tandis que les sulfates doubles du groupe de l'yttria, tels que l'erbium, l'holmium, etc., restent dans le liquide.

Quand ces solutions sulfatées ne présentent plus les bandes caractéristiques du néodyme et du praséodyme (ancien didyme), on peut être assuré que le cérium et le lanthane sont entièrement précipités. Les eaux-mères sont alors reprises par l'acide oxalique, et l'on obtient, sous forme d'oxalates, la totalité des terres rares du groupe de l'yttria contenant l'erbium, l'holmium, le thulium, etc.

Il s'agit de séparer l'yttria des autres oxydes et, sur ce point, nous proposons la méthode suivante : ce mélange complexe des terres de l'yttria est neutralisé par l'acide sulfurique, puis on le précipite par du chromate neutre de potassium en fractionnant le précipité.

Comme nous avons eu soin de n'ajouter qu'une petite quantité de chromate alcalin, environ le dixième de la quantité nécessaire, il se produit tout d'abord un chromate basique des terres rares, dans lequel prédominent l'erbium, l'holmium, le thulium et autres corps simples. Comme le précipité est basique, la solution devient riche en chromate acide et prend une couleur d'un beau rouge. Le précipité, qui s'est produit dans ces conditions, ne tarde pas à cristalliser. On le sépare, on le lave avec facilité et on le réduit en milieu acide par l'alcool, pour obtenir d'abord l'oxalate et enfin, par calcination, l'oxyde.

Les eaux-mères de couleur rouge sont traitées par un nouveau dixième de chromate de potassium et additionnées en même temps d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour ramener la neutralité, ce qu'on reconnaît à la coloration jaune de la liqueur. Un nouveau

dépôt, d'abord floconneux, mais bientôt cristallin, se produit. En continuant méthodiquement cette opération, la dixième précipitation est le plus souvent du chromate basique d'yttria. La terre rare séparée ne fournit plus de bandes d'absorption, et son poids atomique est de 89.

S'il en est besoin, on peut reprendre ces fractions en série par la même méthode, et, avec de la patience, on obtient aisément des centaines de grammes d'une yttria, exempte des bandes d'absorption du néodyme, du praséodyme, de l'erbium, de l'holmium, du thulium et du samarium.

Ce procédé, plus rapide que ceux indiqués jusqu'ici, nous a fourni l'yttria employée dans ces recherches.

Préparation du carbure. — L'yttria, en poudre très fine, est mélangée intimement avec du charbon de sucre, puis additionnée d'une petite quantité d'essence de térébenthine, de façon à former une pâte épaisse. Le tout est fortement comprimé, puis les fragments sont calcinés au four Perrot.

Ce mélange est chauffé au four électrique dans un cylindre de charbon, fermé à l'une de ses extrémités. La réduction de l'yttria par le charbon se produit à une température plus élevée que celle de l'oxyde de cérium. Avec 900 ampères et 50 volts, il est nécessaire de chauffer cinq à six minutes. Pendant la réduction, il se dégage des vapeurs métalliques abondantes, qui brûlent à l'orifice du tube avec une flamme blanche teintée de pourpre. L'yttrium et le cérium fournissent des vapeurs métalliques dans les mêmes conditions à peu près que les métaux alcalino-terreux.

Propriétés. — Le carbure d'yttrium C^2Y se présente en lingots bien fondus, friables et présentant une cassure très nette. Au microscope, on y distingue nettement des cristaux jaunes, transparents, parfois mélangés de graphite.

La densité du carbure d'yttrium, prise dans la benzine à $+18^\circ$, est de 4,13.

Avant nous, M. Petterson, qui a préparé ce nouveau composé en petite quantité au four électrique, a indiqué comme densité 4,18.

M. Petterson s'étant attaché surtout à déterminer la composition de ces carbures, nous indiquerons quelques propriétés nouvelles du carbure d'yttrium.

Le fluor l'attaque à froid. Il brûle dans le chlore au-dessous du rouge sombre, en produisant une vive incandescence. La réaction est identique dans la vapeur de brome.

Le carbure d'yttrium brûle de même avec la plus grande facilité dans la vapeur d'iode, en produisant un iodure stable.

Il brûle dans l'oxygène, dans la vapeur de soufre et dans celle de sélénium.

Les acides concentrés l'attaquent difficilement. L'acide sulfurique, à froid, ne produit aucun dégagement gazeux, tandis qu'à chaud il donne de l'acide sulfureux.

L'eau le décompose à froid en donnant un oxyde hydraté blanc et un mélange de carbures d'hydrogène dans les proportions suivantes :

	I.	II.
Acétylène.....	71.7	71.8
Méthane.....	19.00	18.8
Éthylène.....	4.8	4.45
Hydrogène.....	4.5	4.95

Les rapports des différents carbures sont donc assez voisins de ceux fournis par le carbure de cérium. L'acétylène y prédomine et l'hydrogène s'y rencontre en petite quantité.

Analyse. — La méthode analytique, employée dans ces recherches, a été décrite précédemment à propos du carbure de cérium ; elle nous a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.		Théorie pour C ⁹ Y.
	I.	II.	
Yttrium.....	78.5	78.72	78.76
Carbone.....	21.4	21.55	21.23

Préparation de l'oxyde de thorium. — L'oxyde de thorium se retire de la thorite ou de sa variété la plus riche, l'orangite. Ces minéraux sont des silicates hydratés de thorium, renfermant du fer, de la chaux, des terres rares du groupe du cérium (lanthane, didyme) et celles du groupe de l'yttrium (erbium, etc.).

Le minerai pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique bouillant.

La solution des chlorures métalliques est précipitée ensuite par l'acide oxalique ; la thorine et les terres rares se déposent dans la solution acide. On les lave pour entraîner le fer, le calcium et le magnésium.

Le mélange de ces oxalates est traité par une solution saturée d'oxalate d'ammoniaque qui possède la propriété bien connue de dissoudre l'oxalate de thorium sans toucher aux terres rares proprement dites. Le liquide filtré, puis traité par l'acide azotique, laisse déposer l'oxalate de thorium. On répète cette dissolution et cette précipitation jusqu'à ce que la terre soit absolument pure.

Cet oxyde de thorium, mis en solution à 20 0/0 d'oxyde, ne pré-

sente, au spectroscope, aucune bande d'absorption sur une longueur de 20 centimètres. Il est absolument blanc ; son poids atomique est de 232. Enfin, disposé sur une mèche incandescente, il ne fournit qu'une lumière blafarde, sans éclat et de couleur lilas. On sait aujourd'hui que c'est la réaction la plus sensible de la thoria pure.

Préparation du carbure. — Nous rappellerons tout d'abord que M. Troost a obtenu au four électrique une fonte de thorium dont la composition se rapproche de la formule C^*Th . Cette fonte avait la propriété de s'altérer au contact de l'air humide en foisonnant.

Pour obtenir le carbure cristallisé, nous avons chauffé au four électrique un mélange de 72 grammes de thoria et de 6 grammes de charbon, aggloméré en petits cylindres, ainsi que nous l'avons indiqué pour l'yttria. Avec un courant de 900 ampères et 50 volts, la réduction s'accomplit en quatre minutes.

Propriétés. — Le carbure de thorium pur C^*Th se présente sous forme d'une matière homogène, bien fondue, à cassure cristalline et se clivant avec facilité. Examiné au microscope, il est formé de petits cristaux jaunes, transparents, mélangés de quelques lamelles de graphite.

La densité du carbure de thorium à 18° est de 8,96.

L'action des hydracides sur ce composé est semblable à celle qu'ils exercent sur le carbure d'yttrium.

Légèrement chauffé, le carbure de thorium brûle dans l'oxygène avec un éclat éblouissant. Chauffé dans la vapeur de soufre, il fournit encore une très belle incandescence et laisse un sulfure de couleur foncée attaqué par l'acide chlorhydrique, ce qui différencie ce composé du sulfure signalé par Chydenius.

Dans la vapeur de sélénium, incandescence très vive au-dessous du rouge et formation d'un séléniure attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, avec dégagement d'hydrogène sélénié.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque le carbure de thorium au rouge sombre avec incandescence et formation d'un chlorure paraissant peu volatil.

Avec l'hydrogène sulfuré au rouge, la décomposition est lente et sans incandescence.

Chauffé dans le gaz ammoniac au rouge sombre, le carbure de thorium dégage de l'hydrogène, et le résidu, repris par de la potasse fondue, produit des vapeurs ammoniacales. Il s'est donc produit un azoture de thorium.

Les acides concentrés ont peu d'action sur ce composé, tandis que les acides étendus l'attaquent avec rapidité.

La potasse, le chlorate et l'azotate de potassium en fusion décomposent ce carbure avec incandescence.

Le carbure de thorium, projeté dans l'eau froide, se décompose avec facilité en fournissant un mélange gazeux qui nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	I.	II.
Acétylène.....	47.05	48.44
Méthane.....	31.06	27.69
Éthylène.....	5.88	5.64
Hydrogène.....	16.01	18.23

Nous avons constaté, de plus, la formation d'hydrocarbures liquides et solides en petite quantité.

Analyse. — Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.		Théorie pour C ² Th.
	I.	II.	
Thorium.....	89.70	89.53	90.62
Carbone.....	10.30	10.57	9.37

En résumé, l'yttria, ainsi que M. Petterson l'a indiqué, fournit un carbure de formule C²Y. Ce carbure peut être obtenu en cristaux transparents, décomposables par l'eau froide, avec formation d'un mélange gazeux riche en acétylène, contenant du méthane, de l'éthylène et une petite quantité d'hydrogène.

Le thorium donne de même un carbure cristallisé et transparent de formule C²Th qui, en présence de l'eau, produit aussi des carbures gazeux renfermant moins d'acétylène et plus d'hydrogène libre.

N° 209. — Sur un nouveau carbure de zirconium ;
par **MM. H. MOISSAN et F. LENGFELD.**

Dans un travail précédent, l'un de nous a indiqué que la zircone était facilement réductible par le charbon au four électrique (1); on obtenait par ce procédé une fonte de zirconium.

A la même séance de l'Académie, M. Troost a publié des recherches sur ce sujet et a indiqué l'existence d'un carbure de zirconium ZrC² obtenu avec un courant de faible intensité, 35 ampères et 70 volts, mais en opérant au milieu même de l'arc.

(1) H. MOISSAN. Sur la volatilisation de la silice et de la zircone et sur la réduction de ces composés par le charbon (*Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 11, p. 873).

Lorsqu'on chauffe le mélange de zircone et de charbon en dehors de l'arc, c'est-à-dire à une température plus basse, on obtient un composé moins riche en carbone, que nous décrirons dans cette note.

Nous avons repris cette étude de la réduction de la zircone en opérant sur des quantités d'oxydes importantes et à des tensions élevées.

Préparation de la zircone. — Les méthodes décrites jusqu'ici pour obtenir la zircone pure présentent de grandes difficultés, lorsqu'on veut opérer sur une masse importante de zircon (silicate de zircone).

Le zircon trié est réduit en poudre, mélangé de charbon de sucre et chauffé au four électrique, dans un creuset de charbon, avec un courant de 1,000 ampères et 40 volts pendant dix minutes.

Le silicium étant beaucoup plus volatil que le zirconium, ainsi que nous l'avons établi précédemment, se dégage tout d'abord et il reste une masse d'apparence métallique, bien fondue, formée surtout de carbure de zirconium ne renfermant plus qu'une petite quantité de silicium.

Ce carbure de zirconium impur est attaqué au rouge sombre par un courant de chlore. Il se produit un mélange de chlorures de zirconium, de fer et de silicium. La quantité de chlorure de silicium est assez faible pour que l'on ne remarque aucune condensation de chlorure liquide. On reprend ces chlorures par l'acide chlorhydrique concentré bouillant; le chlorure de zirconium se sépare à peu près pur. On le recueille, puis on le lave à l'acide chlorhydrique concentré, il est mis ensuite en solution dans l'eau, traité par l'acide chlorhydrique, puis évaporé à siccité. Il faut avoir soin de ne pas trop élever la température. Le résidu est repris par l'eau filtrée et enfin précipité par l'ammoniaque. On obtient ainsi un hydrate tout à fait blanc, bien exempt de fer et de silicium, qui est ensuite calciné au four Perrot.

L'oxyde de zirconium anhydre est mélangé avec du charbon de sucre et de l'huile, puis comprimé en cylindre, et enfin légèrement calciné.

Ce mélange est placé dans un tube de charbon fermé à l'une des extrémités et chauffé au four électrique pendant dix minutes avec un courant de 1,000 ampères et 50 volts. Une partie de la zircone se volatilise et entre en fusion. Ainsi qu'on le voit, la chauffe doit être très énergique, et ce n'est que dans la partie la plus chauffée,

c'est-à-dire au fond du tube, que l'on rencontre, soit un culot de petite dimension, soit des globules métalliques.

Il arrive souvent que les tubes de charbon ne peuvent résister à cette température élevée; ils se percent ou se fendent, et le carbure de zirconium obtenu dans ces conditions renferme du carbure de calcium provenant de l'intérieur du four; il se délite à l'air.

Cette réduction a été essayée avec des quantités variables de carbone et a donné toujours le même produit. Lorsque l'on chauffe ce mélange avec un courant moins intense, le carbure obtenu contient de l'azote.

Propriétés. — Ce nouveau carbure de zirconium possède une couleur grise, un aspect métallique et ne se délite pas dans l'air sec ou humide, même à 100°; il raye le verre et le quartz avec facilité, mais n'a aucune action sur le rubis.

Les hydracides attaquent ce carbure avec facilité: le fluor à froid, le chlore à 250° avec une belle incandescence, le brome à 300° et l'iode vers 400°.

Au rouge sombre, il brûle dans l'oxygène avec un vif éclat. Chauffé avec du soufre, ce dernier se volatilise avant qu'aucune combinaison puisse se produire. Au rouge sombre, dans la vapeur de soufre, il donne une petite quantité de sulfure.

Le carbure de zirconium, maintenu liquide dans le four électrique, dissout du carbone, qu'il abandonne par refroidissement sous forme de graphite.

L'eau et l'ammoniaque sont sans action, à la température ordinaire et au rouge sombre.

L'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, n'a pas d'action, même à sa température d'ébullition.

L'acide azotique dilué l'attaque peu, mais l'acide concentré réagit de suite et avec violence, si la température s'élève. L'acide sulfurique concentré et l'eau régale le décomposent lentement à froid, et plus vivement à chaud.

Les oxydants, tels que l'azotate, le permanganate et le chlorate de potassium, l'attaquent avec énergie; le chlorate fournit même une réaction explosive.

A son point de fusion, le cyanure de potassium est sans action, tandis que la potasse fondue le dissout assez facilement.

Analyse : Dosage du zirconium. — Le zirconium a été dosé par les procédés suivants :

1° Le carbure a été attaqué par un mélange de nitrate et d'hydrate de potassium en fusion. On reprend par l'eau, on additionne

d'acide chlorhydrique et l'oxyde est précipité par l'ammoniaque calciné et pesé;

2° Le carbure est brûlé dans un courant d'oxygène, et l'oxyde de zirconium pesé directement.

Dosage du carbone. — Le carbone est chauffé au rouge dans un courant de chlore; le résidu est pesé, ce qui fournit le carbone total, puis traité par l'acide azotique fumant pour attaquer le carbone amorphe. Le résidu non attaqué était formé de graphite pur, et la différence entre son poids et celui du carbone nous permettait de déduire le carbone combiné.

Les chiffres obtenus sont les suivants :

	I.	II.	III.
Zirconium.....	83.00	82.8	86.1
Carbone combiné.....	10.70	10.3	"
Graphite.....	6.00	8.76	"

En tenant compte du graphite, les rapports de zirconium et de carbone combiné deviennent :

	Trouvé.		Calculé pour ZrC.
	I.	II.	
Zirconium.....	88.6	88.7	88.3
Carbone combiné...	11.4	11.3	11.7

En résumé, la zircone pure et le charbon fournissent, lorsqu'ils sont chauffés au four électrique, en dehors de l'arc, un carbure de zirconium de formule CZr bien cristallisé et non décomposable par l'eau, de 0 à 100°.

Ce fait est assez curieux, car le zirconium, qui, dans la classification de Mendéléeff, se rapproche du thorium, présente avec lui quelques différences, puisque son carbure possède une grande stabilité, tandis que le carbure de thorium décompose l'eau froide avec production d'acétylène, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène.

N° 210. — Étude de la fonte et du carbure de vanadium; par M. H. MOISSAN.

Nous avons indiqué précédemment que l'acide vanadique était réductible par le charbon au four électrique et pouvait nous donner une fonte de vanadium contenant de 17 à 25 0/0 de carbone. Grâce à l'obligeance de M. Heeren, qui a bien voulu mettre à notre disposition une notable quantité de cendres provenant d'une houille vanadifère, j'ai pu continuer et étendre ces recherches.

Traitement des cendres vanaditères. — Les cendres mélangées de fragments de houille qui m'ont été remises renfermaient de 8 à 10 0/0 d'acide vanadique. Elles ont été grillées au moufle, de façon à détruire toutes les parties charbonneuses. Leur teneur s'est élevée à 38 0/0 d'acide vanadique.

500 grammes de cendres sont placés dans un matras de 2 litres sur un bain de sable et attaqués par l'acide nitrique auquel on ajoute de loin en loin une petite quantité d'acide chlorhydrique. On reprend ensuite par l'eau et on lave le résidu insoluble. Après filtration sur une toile, tous les liquides sont réunis, puis évaporés à sec. Le résidu est repris par l'ammoniaque au dixième et il fournit une première solution de vanadate ammoniacal, que l'on concentre, puis que l'on précipite par l'acide nitrique pour obtenir de l'acide vanadique brut.

Le résidu insoluble est épuisé par l'ammoniaque au dixième, il fournit une nouvelle quantité de vanadate que l'on traite de même par l'acide azotique.

L'acide brut ainsi obtenu, a été purifié par la méthode de M. L'Hôte. Le vanadium est transformé en chlorure de vanadyle, et ce dernier est décomposé par l'eau.

Le chlorure de vanadyle a été obtenu à 250°, et la rectification a été faite par fractions de 1,500 grammes au moyen d'un appareil à boules.

Le chlorure de vanadyle distillait à + 126°,5, chiffre indiqué par M. L'Hôte.

Par décomposition par l'eau, on obtient l'acide vanadique pur, qui est ensuite séché avec soin.

Préparation de la fonte de vanadium. — L'anhydride vanadique a été mélangé avec du charbon de sucre finement pulvérisé dans les proportions suivantes :

Anhydride vanadique.....	182
Charbon de sucre.....	60

300 grammes de ce mélange ont été chauffés au four électrique avec un courant de 900 ampères et 50 volts. La durée de l'expérience est de cinq minutes. On a obtenu ainsi un vanadium très carburé qui, à l'analyse, nous a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	10.5	13.8	11.6	16.2	15.9

Dans une autre série d'essais, nous avons employé : anhydride

vanadique, 100; charbon, 20, et nous avons obtenu des fontes qui contenaient en carbone : 0/0 9,9 ; 9,2 ; 9,83.

Tous ces essais ont été faits dans des tubes en charbon. Il faut, dans cette préparation, employer un courant intense et de très courte durée, parce que l'anhydride fond et mouille complètement le charbon du tube. Dans ce cas, la carburation est très rapide.

Lorsque nous avons essayé d'affiner la fonte de vanadium au moyen de l'anhydride vanadique, tous nos essais ont été infructueux, à cause de cette facile liquéfaction de l'acide vanadique. Les belles recherches de M. Roscoë ont démontré d'ailleurs que la préparation du vanadium est une des plus difficiles de la chimie minérale.

L'affinité puissante du vanadium pour l'azote vient encore augmenter ces difficultés. Il est utile d'atteindre de suite une température très élevée pour arriver à la destruction de l'azoture.

En chauffant pendant deux minutes seulement de l'acide vanadique pur dans un tube de charbon avec un courant de 1,000 ampères et 60 volts, et en ayant soin de faire arriver constamment de l'hydrogène dans le tube de charbon, nous avons pu obtenir une fonte de vanadium qui ne renfermait plus que 5,3 à 4,4 de carbone.

Un autre échantillon, chauffé trois minutes, nous a donné 7,42 de carbone.

Propriétés de la fonte de vanadium. — La fonte de vanadium à 5 0/0 de carbone a une couleur blanche, une cassure brillante, métallique, inoxydable à l'air et une densité de 5,8 à $+20^{\circ}$.

M. Roscoë a trouvé 5,5 pour le vanadium renfermant des traces d'oxygène, et 1,3 0/0 d'hydrogène.

Cette fonte brûle avec incandescence au rouge dans l'oxygène. Le chlore l'attaque au rouge sombre sans incandescence. L'azote s'y combine avec facilité et, d'une façon générale, cette fonte est attaquée plus facilement par les acides que le carbure défini dont nous parlerons plus loin. L'acide chlorhydrique ne l'attaque ni à froid ni à chaud, tandis que l'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque très lentement. Ses autres propriétés sont comparables à celles du vanadium de M. Roscoë. Nous ne nous y arrêterons pas.

Préparation du carbure de vanadium. — Lorsqu'on chauffe au four électrique l'anhydride vanadique, mélangé de charbon de sucre dans un tube de charbon, pendant neuf à dix minutes (900 ampères et 50 volts), on obtient un culot métallique formé par un carbure défini de vanadium qui a abandonné une petite quantité de graphite au moment de sa solidification.

Propriétés du carbure de vanadium. — Ce carbure de vanadium CVa est volatil, lorsqu'il est très fortement chauffé au four électrique. Son point de fusion est un peu supérieur à celui du molybdène. A l'état liquide, il a l'apparence métallique. Sa densité est de 5,36. Il raye le quartz avec facilité. Il se présente en beaux cristaux bien nets.

Le chlore l'attaque avec incandescence au-dessus de 500° en fournissant un chlorure liquide facilement volatil. Il brûle dans l'oxygène au rouge sombre avec une vive incandescence. Il ne se combine pas au soufre au point de fusion du verre. L'azote et l'ammoniaque l'attaquent au rouge avec formation d'azoture. Il ne réagit pas, au rouge sombre, sur l'acide chlorhydrique gazeux, la vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré.

Les acides chlorhydrique et sulfurique ne l'attaquent pas, tandis qu'il réagit sur l'acide azotique à froid.

Les oxydants, nitrate et chlorate de potassium en fusion, le décomposent au rouge sombre. Avec le chlorate, il se produit une vive incandescence.

Analyse. — Le carbure de vanadium nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.		Théorie pour CVa.
	I.	II.	
Carbone.....	18.39	18.42	18.98
Vanadium.....	81.26	80.79	81.01

Alliages de vanadium. — Le vanadium, malgré son point de fusion élevé, donne facilement des alliages. Nous en avons étudié quelques-uns.

Lorsqu'on chauffe au four électrique pendant trois minutes un mélange d'oxyde de fer, d'anhydride vanadique et de charbon de sucre, de façon à préparer un alliage à 20 0/0 de vanadium (900 ampères et 50 volts), on obtient un culot homogène d'un blanc gris à cassure cristalline. Cette fonte est aigre, mais peut encore se limer. Elle contient :

Fer.....	72.96
Vanadium.....	18.16
Carbone.....	8.35

Un mélange d'oxyde de cuivre, d'anhydride vanadique et de charbon, mélange calculé pour obtenir un alliage à 5 0/0 de vanadium, nous a fourni au four électrique, dans les mêmes conditions, un culot bien fondu de couleur bronze, très malléable, se limant

avec facilité et plus dur que le cuivre. Il renfermait : cuivre, 96,52 ; vanadium, 3,38.

On peut préparer un alliage d'aluminium et de vanadium en maintenant, au fond d'un creuset de terre, de l'aluminium fondu et en projetant à sa surface un mélange d'acide vanadique et de limaille d'aluminium. Ce dernier métal agit comme réducteur ; il se produit une vive incandescence et, en agitant toute la masse, on obtient un alliage aluminium-vanadium très malléable, de peu de dureté, et qui se lime en empâtant l'outil. Cet alliage renfermait 2,5 0/0 de vanadium.

Dans une autre expérience, nous avons chauffé, au four électrique, un mélange d'argent réduit avec les quantités d'anhydride vanadique et de charbon nécessaires pour l'alliage à 10 0/0. Durée de la chauffe, trois minutes (900 ampères et 50 volts).

On a obtenu ainsi un lingot métallique formé de deux parties superposées : d'une part le vanadium sans trace d'argent, et en dessous l'argent avec sa belle couleur blanche ne donnant, après dissolution, aucune réaction du vanadium.

Ces deux corps sont donc sans action l'un sur l'autre.

Conclusions. — Par réduction de l'acide vanadique par le charbon au four électrique, on peut obtenir en abondance et avec facilité une fonte de vanadium titrant 4 à 5 0/0 de carbone. Si la chauffe est plus longue, on obtient toujours un nouveau carbure, défini et cristallisé, de formule CVa . Ce composé n'agit pas sur l'eau à la température ordinaire et est plus stable en présence des acides que la fonte de vanadium.

Le vanadium peut s'unir, à la température du four électrique, au fer, au cuivre, à l'aluminium, tandis qu'il ne forme pas d'alliage avec l'argent. Par l'ensemble de ses propriétés, le vanadium est plus voisin des métalloïdes que des métaux ; son carbure se rapproche des carbures de titane et de zirconium qui ont même formule.

N° 211. — Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages ; par M. H. MOISSAN.

La méthode de préparation que nous avons indiquée précédemment pour l'alliage d'aluminium-vanadium en partant de l'acide vanadique peut être appliquée à un certain nombre d'oxydes. Elle est fondée sur l'affinité puissante de l'aluminium pour l'oxygène. Les travaux de Winckler et d'autres savants ont établi déjà combien était facile la réduction de certains composés oxygénés par le

magnésium. L'aluminium peut aussi être employé dans quelques cas. En utilisant cette propriété, j'ai pu obtenir des alliages d'aluminium avec la plupart des métaux réfractaires que j'ai isolés par réduction au moyen du four électrique.

La préparation de ces alliages est facile. Elle consiste à projeter sur un bain d'aluminium liquide un mélange de l'oxyde à réduire et de limaille d'aluminium.

La combustion d'une partie de l'aluminium par l'air atmosphérique, à la surface du bain, dégage une quantité de chaleur tellement grande que les oxydes les plus réfractaires sont réduits. Le métal passe alors d'une façon continue dans le bain d'aluminium et vient augmenter le point de fusion de l'alliage.

Cette préparation se fait par voie sèche et sans addition d'aucun fondant.

J'ai pu obtenir ainsi des alliages d'aluminium avec le nickel, le molybdène, le tungstène, l'uranium et le titane. Il arrive souvent que la chaleur dégagée par la réaction, est tellement grande que l'œil ne peut en supporter l'éclat.

Nous avons préparé plusieurs fois des alliages à 75 0/0 de tungstène qui n'ont été maintenus liquides que grâce à ce grand dégagement de chaleur. Les alliages à 10 0/0 s'obtiennent avec facilité. On ne doit pas oublier que la réaction est parfois explosive.

Ces différents alliages nous ont paru présenter quelque intérêt. Ils permettent, en effet, de faire passer ces métaux réfractaires, dont le point de fusion est plus élevé que celui de nos fourneaux ordinaires, dans un métal quelconque, même à point de fusion peu élevé.

Lorsque l'on met, par exemple, du chrome métallique en présence du cuivre fondu, ce dernier n'en dissout qu'une très petite quantité, environ 0,5 0/0, et il est impossible d'aller au delà.

Prenons un alliage d'aluminium-chrome, il se dissoudra en toutes proportions dans le cuivre fondu et fournira un alliage mixte : cuivre-chrome-aluminium.

Dans cet alliage mixte, il est facile d'éliminer l'aluminium en recouvrant le bain fondu d'une petite couche d'oxyde de cuivre. Ce dernier, comme on le sait, se dissout avec facilité dans le cuivre et brûle l'aluminium qui vient nager à la surface du bain sous forme d'alumine.

Ce procédé pourrait servir de même pour faire passer le tungstène ou le titane dans un bain d'acier maintenu liquide au four Martin-Siemens. L'excès d'aluminium serait rapidement brûlé et

viendrait dans la scorie. On pourrait même le détruire par une addition d'oxyde de fer.

Nous estimons que cette méthode est générale et permettra d'obtenir un grand nombre d'alliages nouveaux.

N° 242. — Sur la formation des carbures d'hydrogène gazeux et liquides par l'action de l'eau sur les carbures métalliques. Classification des carbures ; par M. H. MOISSAN.

Les combinaisons définies et cristallisées du carbone avec les métalloïdes et les métaux étaient très peu connues jusqu'ici.

On savait depuis longtemps que certains métaux, tels que le fer, pouvaient dissoudre du carbone et donner des fontes.

Les connaissances des chimistes sur ce point étaient peu étendues parce que ces combinaisons ne se produisent qu'à une température très élevée. L'application que j'ai faite de l'arc électrique comme moyen de chauffage d'un appareil de laboratoire m'a permis d'aborder cette question. Je résumerai l'ensemble de mes recherches dans cette note.

A la haute température du four électrique, un certain nombre de métaux, tels que l'or, le bismuth et l'étain, ne dissolvent pas de carbone.

Le cuivre liquide n'en prend qu'une très petite quantité, suffisante déjà pour changer ses propriétés et modifier profondément sa malléabilité.

L'argent, à sa température d'ébullition, dissout une petite quantité de charbon qu'il abandonne ensuite par refroidissement sous forme de graphite.

Cette fonte d'argent, obtenue à très haute température, présente une propriété curieuse : celle d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène est analogue à celui que nous rencontrons dans le fer.

L'argent et le fer purs diminuent de volume en passant de l'état liquide à l'état solide.

Au contraire, la fonte de fer et la fonte d'argent dans les mêmes circonstances augmenteront de volume.

L'aluminium possède des propriétés identiques.

Les métaux du platine, à leur température d'ébullition, dissolvent le carbone avec facilité et l'abandonnent sous forme de graphite avant leur solidification. Ce graphite est foisonnant.

Un grand nombre de métaux vont, au contraire, à la température du four électrique, produire des composés définis et cristallisés.

Par l'action des métaux alcalins sur un courant de gaz acétylène, M. Berthelot a préparé les carbures de potassium et de sodium.

En chauffant un mélange de lithine ou de carbonate de lithine et de charbon dans mon four électrique, j'ai pu obtenir avec facilité le carbure de lithium en cristaux transparents, dégageant par kilogramme 587 litres de gaz acétylène pur.

De même, en chauffant dans mon four électrique un mélange d'oxyde et de charbon, j'ai pu, le premier, obtenir par une méthode générale, à l'état pur et cristallisé et par notables quantités, les carbures de calcium, baryum et strontium.

Tous ces carbures se détruisent au contact de l'eau froide avec dégagement d'acétylène.

La réaction est complète, le gaz obtenu est absolument pur. Les trois carbures alcalino-terreux répondent à la formule C^2R et le carbure de lithium à la formule C^2Li^2 .

La préparation industrielle de l'acétylène est fondée sur cette réaction.

Un autre type de carbure cristallisé en lamelles hexagonales, transparentes, de 1 centimètre de diamètre, nous est fourni par l'aluminium. Ce métal, fortement chauffé au four électrique, en présence de charbon, se remplit de lamelles jaunes de carbure, que l'on peut isoler par un traitement assez délicat, au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique étendu, refroidie à la température de la glace fondante.

Ce carbure métallique est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, en fournissant de l'alumine et du gaz méthane pur. Il répond à la formule C^3Al^4 .

M. Lebeau a obtenu, dans les mêmes conditions, le carbure de glucinium qui, lui aussi, fournit à froid, avec l'eau, un dégagement de méthane pur.

Les métaux de la cérite vont nous donner des carbures cristallisés, dont la formule sera semblable à celle des carbures alcalino-terreux C^2R .

Nous avons étudié spécialement la décomposition par l'eau des carbures de cérium C^2Ce , de lanthane C^2La , d'yttrium C^2Yt et de thorium C^2Th .

Tous ces corps décomposent l'eau et fournissent un mélange gazeux, riche en acétylène et contenant du méthane. Avec le carbure de thorium, l'acétylène diminue et le méthane augmente.

Toutes les expériences entreprises sur le fer ne nous ont jamais donné de composés cristallisés. A la pression ordinaire et à haute température, le fer n'a pas fourni de combinaison définie.

On sait depuis longtemps, grâce aux recherches de MM. Troost et Hautefeuille, que le manganèse produit un carbure CMn^3 . Ce carbure peut être facilement préparé au four électrique et, au contact de l'eau froide, il se décompose, en donnant un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène.

Le carbure d'uranium C^3Ur^2 que j'ai obtenu par les mêmes procédés m'a présenté une réaction plus complexe.

Ce carbure, très bien cristallisé et transparent lorsqu'il est en lamelles très minces, se détruit au contact de l'eau et fournit un mélange gazeux qui contient une grande quantité de méthane, de l'hydrogène et de l'éthylène.

Mais le fait le plus intéressant présenté par ce carbure est le suivant : l'action de l'eau froide ne dégage pas seulement des carbures gazeux ; il se produit en abondance des carbures liquides et solides. Les deux tiers du carbone de ce composé se retrouvent sous cette forme.

Les carbures de cérium et de lanthane, par leur décomposition par l'eau, nous ont fourni de même, bien qu'en quantité moindre, des carbures liquides et solides.

L'ensemble de ces carbures décomposables par l'eau à la température ordinaire, avec production d'hydrogènes carbonés, constitue une première classe de composés de la famille des carbures métalliques.

La deuxième classe sera formée par des carbures ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire, tels que les carbures de molybdène CMo^2 , de tungstène CTu^2 , de chrome CCr^4 et C^3Cr^3 .

Ces derniers composés sont cristallisés, non transparents, à reflets métalliques. Ils possèdent une grande dureté et ne fondent qu'à une température très élevée. Nous avons pu les préparer tous au four électrique et nous avons donné le détail de ces expériences, ainsi que toutes les analyses, dans une série de notes publiées au *Bulletin de la Société chimique*.

Les métalloïdes vont nous fournir aussi avec le carbone, à la température du four électrique, des composés cristallisés et définis.

Nous citerons, par exemple, le carbure de silicium CSi , découvert par M. Acheson et préparé aujourd'hui dans l'industrie sous le nom de carborundum ; le carbure de titane CTi , dont la dureté est assez grande pour permettre de tailler le diamant tendre ; le carbure de zirconium CZr ; le carbure de vanadium CVa .

Un fait général se dégage des nombreuses recherches que j'ai

entreprises au four électrique. Les composés qui se produisent à haute température sont toujours de formule très simple, et, le plus souvent, il n'existe qu'une seule combinaison.

La réaction qui nous a paru la plus curieuse dans ces recherches est la production facile de carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, par l'action de l'eau froide sur certains de ces carbures métalliques. Il nous a semblé que ces études pouvaient avoir quelque intérêt pour les géologues.

Les dégagements de méthane, plus ou moins pur, qui se rencontrent dans certains terrains, et qui durent depuis des siècles, pourraient avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.

Une réaction du même ordre peut expliquer la formation des carbures liquides.

On sait que les théories relatives à la formation des pétroles sont les suivantes : 1° production par la décomposition des matières organiques animales ou végétales ; 2° formation des pétroles par réactions purement chimiques ; théorie émise pour la première fois par M. Berthelot et qui a fait le sujet d'une importante publication de M. Mendeléeff ; 3° production des pétroles par suite de phénomènes volcaniques, hypothèse indiquée par de Humboldt dès 1804.

En partant de 4 kilogrammes de carbure d'uranium, nous avons obtenu, dans une seule expérience, plus de 100 grammes de carbures liquides.

Le mélange ainsi obtenu est formé, en grande partie, de carbures éthyléniques et en petite quantité de carbures acétyléniques et de carbures saturés.

Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène, à la pression et à la température ordinaire, ce qui nous amène à penser que, lorsque la décomposition se fera à température élevée, il se produira des carbures saturés analogues aux pétroles.

M. Berthelot a établi en effet, que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

L'existence de ces nouveaux carbures métalliques, destructibles par l'eau, peut donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation des pétroles.

Il est bien certain que nous devons nous mettre en garde contre des généralisations trop hâtives.

Vraisemblablement, il existe des pétroles d'origines différentes.

A Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent bien avoir été produits par la décomposition des matières organiques.

Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprègne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitainien, qui est bien pauvre en fossiles. Cet asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent, en relation évidente avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

Un sondage récent fait à Riom, à 1200 mètres de profondeur, a amené l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait, dans ce terrain, être attribuée à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

Nous avons démontré, à propos du carbure de calcium, dans quelles conditions ce composé peut se brûler et donner de l'acide carbonique.

Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la Terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions, les carbures métalliques ont donné des carbures d'hydrogène et ces derniers, par oxydation, de l'acide carbonique.

On pourrait peut-être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de Saint-Nectaire. Les granits qui forment en cet endroit la bordure du bassin tertiaire, laissent échapper d'une façon continue et en grande quantité du gaz acide carbonique.

Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur les carbures métalliques facilement décomposables.

Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volcanique consiste dans des émanations carburées très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation, à l'acide carbonique.

Un mouvement du sol mettant en présence l'eau et les carbures métalliques peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.

Les composés hydrogénés du carbone peuvent donc se produire tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel.

On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumerolles varie, suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'Océan ou baigné par l'air atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué

a recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que de la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.

L'existence de ces carbures métalliques, si faciles à préparer aux hautes températures et qui vraisemblablement doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe, permettrait donc d'expliquer, dans quelques cas, la formation des carbures d'hydrogène gazeux liquides ou solides et pourrait être la cause de certaines éruptions volcaniques.

**N° 213. — Recherches sur le tungstène ;
par M. H. MOISSAN.**

Nous avons indiqué précédemment qu'il était facile de préparer au four électrique et en grande quantité la fonte de tungstène que l'on pouvait affiner ensuite en refondant le métal en présence d'un excès d'acide tungstique.

Préparation du métal pur. — On peut obtenir le tungstène à l'état de pureté en chauffant directement, au four électrique, un mélange d'acide tungstique et de charbon de sucre.

Les proportions employées sont les suivantes : acide tungstique pur, 800 grammes ; charbon de sucre pulvérisé, 80 grammes. Ce mélange renferme un excès d'acide tungstique.

Le tungstène étant un métal difficilement fusible, on doit chauffer pendant dix minutes avec un courant de 900 ampères et 50 volts. On obtient un culot présentant des parties superficielles bien fondues, mais dont la partie intérieure est poreuse et ne touche au creuset de charbon que par quelques points. En évitant, dans ces conditions, la fusion complète du métal, le carbone du creuset n'intervient pas et l'excès d'acide tungstique est volatilisé.

Propriétés physiques. — Le tungstène, préparé au four électrique comme nous venons de l'indiquer, peut être exempt de carbone.

M. Deslandres qui a bien voulu l'examiner au spectroscope, a reconnu que ce métal était d'une grande pureté.

Lorsqu'il est à l'état poreux, il présente, comme le fer, la propriété de se souder à lui-même, par le martelage, bien avant son point de fusion.

Il peut se limer avec facilité, et, lorsqu'il est bien exempt de carbone, il ne raye pas le verre.

On a chauffé un morceau de ce tungstène malléable, dans une brasque de charbon de bois à la température de la forge, pendant

une heure et demie. Le creuset contenant le métal était entouré d'une brasque titanifère pour éviter l'action de l'azote.

Après refroidissement, la partie extérieure du fragment métallique renfermait du carbone, et sa dureté était assez grande pour rayer le rubis.

Le tungstène pur se cimente donc avec facilité et ceci nous explique les différents résultats obtenus lorsqu'on a essayé de fondre ce métal.

On sait que M. Riche a pu fondre le tungstène en le carburant, dans un arc fourni par 200 éléments Bunsen. De même, Siemens et Hutington, ont fondu, en très petite quantité, la fonte de tungstène à 1.8 0/0 de carbone dans leur four électrique. Le tungstène pur est plus infusible que le chrome et le molybdène.

La densité du tungstène pur a été trouvée de 18,7.

Ce métal n'exerce pas d'action sur l'aiguille aimantée.

Propriétés chimiques. — Le fluor attaque le tungstène à la température ordinaire avec incandescence et fournit un fluorure volatil. L'action des hydracides a été étudiée avec détails par M. Riche et reprise en 1872 par M. Roscoe; nous n'avons pas à nous y arrêter.

L'azote et le phosphore au rouge ne se combinent pas au tungstène.

Chauffé au four électrique avec le silicium et le bore, le tungstène donne des combinaisons d'aspect métallique à apparence cristalline et qui rayent le rubis avec facilité.

A la température de 1200°, l'acide carbonique est réduit par le tungstène, avec formation d'oxyde bleu et sans dépôt de charbon.

Le tungstène fondu ne s'oxyde pas sensiblement à l'air humide, mais il est attaqué à la longue par l'eau chargée d'acide carbonique. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent que très difficilement; il en est de même de l'acide fluorhydrique, tandis qu'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique le dissout avec rapidité.

Quelques oxydants, tels que le bioxyde de plomb, le chlorate de potassium en fusion, attaquent le métal pulvérisé avec incandescence.

Le carbonate de sodium fondu l'attaque lentement, mais le mélange de carbonate et de nitrate produit une transformation assez rapide.

Analyse. — Le métal a été attaqué par le mélange d'azotate et de carbonate alcalin et le tungstène a été séparé sous forme de

tungstate mercurieux. On a obtenu ainsi, pour les échantillons qui se limaient avec facilité et qui n'attaquaient pas le verre :

	I.	II.	III.
Tungstène	99.76	99.82	99.87
Carbone	0.00	0.00	0.00
Scories.....	0.18	0.09	•

Carbure de tungstène. — Lorsque, dans la préparation du tungstène, on prolonge la chauffe, le métal fond complètement, mouille le creuset de charbon et se carbure aussitôt en donnant une fonte. Nous avons indiqué précédemment quelles étaient les teneurs en carbone de ces métaux.

En présence d'un excès de charbon, le tungstène fournit un carbure défini de formule CTu³. Ce carbure est d'un gris de fer, très dur, rayant très profondément le corindon. Sa densité à 18° est 16,06.

Il fournit à peu près les mêmes réactions que le métal, bien que plus facilement attaquable que ce dernier. Il prend feu dans le fluor à froid, il brûle vers 500° dans l'oxygène en produisant de l'acide tungstique et de l'acide carbonique et, à l'état liquide, il dissout avec facilité du carbone qu'il abandonne ensuite par refroidissement sous forme de graphite.

Les acides ne l'attaquent que très lentement, de même que le métal, sauf cependant l'acide nitrique qui, à l'ébullition, le dissout avec facilité.

Le chlorate de potassium fondu ou le mélange de carbonate et de nitrate l'oxydèrent avec une vive incandescence.

Au rouge, il brûle aussi dans le protoxyde et dans le bioxyde d'azote.

Analyse. — Le carbone total a été dosé par le chlore et le graphite, séparé du carbone amorphe par l'acide nitrique fumant, a été pesé sur un filtre taré. Enfin, le tungstène a été séparé sous forme de tungstate mercurieux.

	Trouvé.			Théorie pour CTu ³ .
	I.	II.	III.	
Carbone combiné.....	3.22	3.05	3.09	3.16
Tungstène	96.60	96.78	96.95	96.84

Conclusions. — Le tungstène peut s'obtenir facilement au four électrique par réduction de l'acide tungstique par le charbon. Si on n'atteint pas la fusion du métal, ce dernier peut être obtenu dans un grand état de pureté.

Si on opère en présence d'un excès de carbone ou si l'on fond le

métal dans le creuset de charbon, on obtient un carbure défini de formule CTu^3 qui dissout du carbone, abandonné ensuite sous forme de graphite.

Le tungstène pur peut se limer et se forger; il se cimente avec facilité, n'agit pas sur l'aiguille aimantée et son point de fusion est supérieur à ceux du chrome et du molybdène.

N° 214. — Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium; par M. H. MOISSAN.

A sa température d'ébullition, le platine, ainsi que nous l'avons démontré, dissout du carbone qu'il abandonne ensuite sous forme de graphite. Nous avons étendu cette recherche à quelques autres métaux voisins du platine.

Rhodium. — Le rhodium fond rapidement au four électrique. 5 grammes de métal pulvérulent ont été placés dans un petit creuset de charbon muni de son couvercle. Le tout était disposé dans un autre creuset rempli de charbon de sucre en poudre. Nous avons chauffé dans notre four électrique pendant dix minutes avec un courant de 300 ampères et 50 volts. Après l'expérience, le métal est réuni en un seul culot; il n'a pas changé sensiblement de poids. Le lingot ainsi obtenu est malléable et se lime avec facilité.

On mélange 0^{gr},4205 de cette limaille de rhodium avec du chlorure de sodium fondu et l'on traite au rouge par un courant de chlore pendant une heure et demie. Le contenu de la nacelle est repris par l'eau et le liquide jeté sur un filtre taré. Le résidu pèse 0^{gr},006, ce qui correspond à 1,42 0/0 de carbone.

Ce carbone, très divisé, est d'un noir brillant, et, après destruction du filtre par l'acide azotique fumant, il a été transformé, par un mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique, en oxyde graphitique facile à caractériser.

Dans une deuxième expérience, le même métal, déjà carburé, a été refondu dans les mêmes conditions, mais avec un courant plus intense (910 ampères et 50 volts; cinq minutes de chauffe).

Le nouveau culot présente encore une certaine malléabilité et il peut se limer, mais il s'écrase sous le marteau, ce qui tient aux nombreux cristaux de graphite qu'il renferme.

Le carbone a été dosé, mais il est inégalement réparti dans la masse et ne se rencontre que sous forme de graphite. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I.	II.	III.
Graphite 0/0	2.72	4.37	7.38

Iridium. — L'iridium a été chauffé dans les mêmes conditions, et, dans la première expérience, avec un courant de 50 volts et 300 ampères, nous avons obtenu un métal bien fondu, recouvert d'une couche de cristaux brillants de graphite. Le métal était malléable et se limait très bien.

Le dosage du carbone a été fait par la même méthode que pour le rhodium; il nous a donné :

	I.	II.
Graphite 0/0.....	0.63	0.84

L'iridium a été chauffé de nouveau avec un courant de 950 ampères et 50 volts; les qualités du métal sont restées les mêmes. Ce dernier ne renfermait du carbone que sous forme de graphite, et était aussi malléable qu'auparavant; nous avons trouvé, sur deux parties du culot métallique :

	I.	II.
Graphite 0/0.....	1.19	1.07

Palladium. — Le palladium nous a fourni des résultats identiques après la première chauffe (300 ampères et 50 volts). Le culot bien fondu avait gardé toute sa malléabilité.

Le carbone a été dosé en attaquant le métal par l'acide nitrique de densité 1.35. Il ne se produit pas d'acide carbonique et le résidu noir, brillant et cristallisé, est entièrement transformable en oxyde graphitique. Ce métal renfermait :

	I.	II.
Graphite 0/0.....	1.31	1.20

Dans la deuxième chauffe (950 ampères et 50 volts), le palladium a pris un peu plus de carbone, mais il se lime tout aussi facilement. Il renferme :

	I.	II.
Graphite 0/0.....	2.32	2.45

Conclusions. — En résumé, de même que le platine, le rhodium, le palladium et l'iridium dissolvent le carbone avec facilité à la température du four électrique, l'abandonnent avant leur solidification sous forme de graphite, mais ne s'y combinent pas et ne fournissent pas de carbures.

Tous ces graphites sont foisonnants.

N° 215. — Étude du carbure de lanthane; par M. H. MOISSAN.

Nous avons publié précédemment l'étude des carbures de cérium, d'yttrium et de thorium. Nous donnerons aujourd'hui le résumé de nos recherches sur le carbure de lanthane C³La.

Préparation. — L'oxyde de lanthane est facilement réduit par le charbon à la température du four électrique. Cependant, cette réduction exige une température plus élevée que celle de l'oxyde de cérium.

L'oxyde de lanthane est mélangé avec du charbon de sucre finement pulvérisé, dans les proportions suivantes :

Oxyde de lanthane.....	100
Charbon de sucre.....	80

Ce mélange est tassé dans un tube de charbon, fermé à l'une de ses extrémités et chauffé dans mon four électrique pendant douze minutes au moyen de l'arc fourni par un courant de 350 ampères et 50 volts.

Propriétés. — On obtient ainsi un lingot homogène, bien fondu, à cassure cristalline, de couleur moins foncée que le carbure de cérium. Les fragments, examinés au microscope, sont transparents et colorés en jaune; ils possèdent un aspect cristallin très net.

La densité du carbure de lanthane cristallisé a été trouvée de 5,02 à 20°. Elle est donc un peu plus élevée que celle indiquée par M. Petterson (4,71).

Le fluor n'attaque pas le carbure de lanthane, même pulvérisé, à la température ordinaire. Si on chauffe légèrement, il se produit une incandescence très vive avec formation de fluorure.

Le chlore attaque ce composé à 250°, avec incandescence et production de chlorure de lanthane. Le brome fournit les mêmes résultats à 255°. L'iode réagit de même et avec incandescence.

Le carbure de lanthane brûle dans l'oxygène plus difficilement que le carbure de cérium. Cependant, au rouge la combustion devient complète et cette réaction permet la séparation du lanthane, sous forme d'oxyde, et du carbone total, sous forme d'acide carbonique.

Le soufre réagit avec difficulté sur le carbure de lanthane. On peut chauffer ce carbure dans la vapeur de soufre, à la température de ramollissement du verre, sans qu'il y ait formation de sulfure. Le produit, repris par l'eau, donne naissance à un carbure d'hydrogène et, attaqué par l'acide chlorhydrique, il ne produit que très peu d'hydrogène sulfuré.

La vapeur de sélénium fournit une action plus énergique; il se forme un séléniure décomposable par l'acide chlorhydrique étendu avec dégagement d'hydrogène sélénié.

L'azote et le phosphore ne paraissent pas réagir à la tempéra-

ture de 700 à 800°. Cependant, le carbure de lanthane, qui a été chauffé dans l'azote, abandonne un peu d'ammoniaque par la potasse en fusion.

Le carbone est soluble dans le carbure de lanthane fondu et, par refroidissement, il se dépose sous forme de graphite très bien cristallisé.

Les acides étendus attaquent très facilement le carbure de lanthane, tandis que l'acide fumant, exactement monohydraté, n'a pas d'action sur lui. Au contraire, l'acide sulfurique concentré le décompose à chaud avec production d'acide sulfureux.

Le carbure de lanthane, chauffé dans un courant de gaz ammoniac, se décompose au rouge avec une légère incandescence.

Les oxydants, tels que le permanganate en poudre, le chlorate ou l'azotate de potassium en fusion, l'attaquent en produisant un grand dégagement de chaleur.

De même, la potasse fondue le détruit avec production d'hydrogène.

L'eau décompose rapidement le carbure de lanthane à la température ordinaire. Il se forme de l'oxyde hydraté et un dégagement gazeux de carbures d'hydrogène. Le gaz ainsi produit renferme de l'acétylène, de l'éthylène et du formène.

Nous avons fait l'analyse de ce mélange gazeux par les méthodes indiquées dans nos recherches précédentes.

L'acétylène a été absorbé par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal, l'éthylène par le brome, et la composition du formène ou méthane restant, a été établie par l'analyse eudiométrique. Pour s'assurer que ce dernier gaz était bien du méthane, on l'a traité par de l'alcool absolu, bien privé d'air, ainsi que l'a conseillé M. Berthelot. Après séparation du liquide, les vapeurs d'alcool ont été absorbées par l'acide sulfurique, et une nouvelle analyse endiométrique du résidu a donné les mêmes chiffres que précédemment. On ne se trouvait donc pas en présence d'un mélange d'éthane et d'hydrogène; le dernier gaz isolé était bien du méthane.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Acétylène.....	71.75	70.18	71.17	70.01
Éthylène.....	1.03	1.15	0.95	2.01
Méthane.....	27.22	28.67	27.88	27.98

Ces produits gazeux renferment la presque totalité du carbone combiné au lanthane. Une expérience a été faite sur un poids déterminé de carbure renfermant 5 0/0 de graphite. Le gaz obtenu a

donné les chiffres de l'analyse n° 4. Ils correspondent à un poids de carbone représentant 11,66 0/0, tandis que, théoriquement, nous devrions obtenir 13,7 0/0. Cette légère différence de carbone se retrouve sous forme d'une petite quantité de carbures liquides et solides qui n'ont pu être séparés, par l'éther, de l'eau employée à la décomposition du carbure métallique.

Analyse. — Le carbone total a été dosé, par combustion directe, dans l'oxygène. D'autre part, un poids déterminé de carbure a été attaqué par l'acide nitrique étendu, le graphite séparé a été pesé sur filtre taré, et la solution nitrique calcinée a fourni les chiffres du lanthane :

	Trouvé.		Théorie pour C ³ La.
	I.	II.	
Lanthane	85.42	85.80	85.23
Carbone.....	14.59	14.07	14.77

Conclusions. — L'oxyde de lanthane, mélangé de charbon et chauffé dans le four électrique, produit avec facilité un carbure transparent et cristallisé de formule C³La. Ce carbure est décomposable par l'eau, à la température ordinaire, en fournissant un mélange d'éthylène et de méthane accompagné de traces d'éthylène. La proportion de méthane est un peu plus forte que celle fournie par le carbure de cérium. Au moient de sa destruction par l'eau, ce composé fournit une très petite quantité de carbures liquides et solides.

N° 216. — Action de l'acétylène sur le fer, le nickel, le cobalt réduits par l'hydrogène et la mousse de platine; par MM. H. MOISSAN et Ch. MOUREU.

M. Berthelot a établi, le premier, que les métaux alcalins, chauffés légèrement en présence de l'acétylène, fournissaient des acétylures décomposables à froid par l'eau, avec régénération du gaz acétylène.

En répétant la même expérience en présence du fer, M. Berthelot a obtenu une destruction rapide de l'acétylène avec formation de carbures empyreumatiques, de charbon et d'hydrogène, sans production d'acétylure de fer.

L'existence du nickel carbonyle nous a amené à reprendre l'action de l'acétylène à froid sur certains métaux préparés dans un grand état de porosité.

Le fer, le nickel et le cobalt ont été obtenus, par réduction, par

l'hydrogène, à aussi basse température que possible ; nous renvoyons, pour les précautions à prendre dans cette préparation, au Mémoire publié sur ce sujet par l'un de nous.

Un appareil de Kipp, renfermant du carbure de calcium pur, préparé au four électrique, nous permettait d'avoir un dégagement régulier de gaz acétylène. Ce dernier, lavé à l'eau, passait dans un flacon rempli de glycérine anhydre, et était ensuite desséché par du chlorure de calcium et par de la potasse récemment fondue au creuset d'argent.

Un robinet, à trois voies, permettait de faire arriver brusquement le gaz acétylène sur le métal réduit. Ce dernier était disposé dans un tube qui était rempli d'hydrogène, ou dans lequel on pouvait faire le vide.

Dans ces conditions, aussitôt que le gaz acétylène se trouve en grand excès, au contact du métal à la température ordinaire du laboratoire, une incandescence très vive se produit. Des fumées abondantes apparaissent dans le tube et viennent se condenser dans les parties froides de l'appareil. Si l'on ralentit la vitesse du courant gazeux, l'incandescence cesse pour se produire à nouveau dès qu'on l'accélère.

Si la réduction du métal n'a pas été faite avec soin et à aussi basse température que possible, la réaction peut ne pas se produire ; mais il suffit de chauffer légèrement un point quelconque du tube avec une lampe à alcool pour voir apparaître nettement le phénomène. L'incandescence se propage ensuite de proche en proche sur une longueur qui peut atteindre 15 à 20 centimètres.

Cette incandescence ne dure pas plus de deux à trois minutes ; au moment où elle se produit, un abondant dépôt de charbon se forme dans le tube ; l'obstruction est bientôt complète, le courant gazeux est arrêté, et les points lumineux disparaissent.

L'expérience est surtout brillante avec le fer ; mais elle se produit très nettement aussi avec le nickel et le cobalt, réduits par l'hydrogène.

La poudre noire que l'on trouve tassée dans le tube, après l'expérience, est formée d'un carbone léger, dans lequel le métal est diffusé. Il rappelle le carbone ferrugineux étudié par Grüner, dans sa réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone. Ce charbon dégage de l'hydrogène et laisse un résidu noir, ferrugineux. Cette substance charbonneuse est d'autant plus riche en métal qu'elle se trouve plus près du fer réduit employé dans l'expérience.

Les vapeurs assez denses, qui se produisent au moment de la

réaction, peuvent être aisément condensées à l'aide d'un petit serpent de verre entouré de glace. Le liquide, ainsi obtenu, est riche en benzine, cette dernière est accompagnée de tous les carbures qui peuvent se produire dans cette réaction et dont la formation a été magistralement étudiée par M. Berthelot.

Enfin nous avons analysé les gaz dégagés, et nous avons remarqué que, tant que l'incandescence ne se produit pas, l'acétylène n'est pas altéré. Il ne se forme point de produits condensables à -23° et les propriétés du gaz ne sont en rien modifiées.

Aussitôt que la réaction s'allume en un point, le gaz que l'on recueille est de l'hydrogène. Les analyses suivantes le démontrent :

	Gaz.	Après réactif cuivreux.	Acétylène %.
	cc		
Nickel.....	6,8	6,5	4.4
Nickel.....	6,8	6,5	4.4
Cobalt..	10,4	9,5	8.6
Fer.....	6,9	6,8	1.4
Fer.....	7,0	9,9	1 4

Le résidu gazeux, après traitement par le sous-chlorure de cuivre, est de l'hydrogène pur. Les combustions eudiométriques qui en ont été faites, ne nous ont donné que des quantités à peine appréciables d'acide carbonique, provenant d'une petite quantité de vapeur de benzine.

Il résulte de ces expériences que l'acétylène réagit, à la température ordinaire, sur le fer, le nickel et le cobalt réduits, en produisant un grand dégagement de chaleur. Une certaine partie de l'acétylène se transforme, conformément aux réactions pyrogénées décrites par M. Berthelot, en benzine et polymères, tandis que la majeure partie du gaz se dédouble en ses éléments, carbone et hydrogène.

Cette réaction est due à un phénomène physique. Le fer, le nickel et le cobalt réduits sont extrêmement poreux ; ils absorbent énergiquement le gaz. Cette absorption dégage une certaine quantité de chaleur qui amène la polymérisation et finalement la décomposition de l'acétylène.

Dès lors toute l'énergie qui était en réserve dans l'acétylène, composé endothermique, ainsi que l'a établi M. Berthelot, devient disponible ; l'ensemble de ces réactions produit l'incandescence, et le phénomène se continue en s'accroissant de plus en plus, jusqu'au moment où le carbone provenant de la décomposition de l'acétylène s'est accumulé dans le tube en assez grande quantité pour arrêter l'arrivée du gaz.

Si cette interprétation est exacte, tout corps poreux, tel que le platine, par exemple, doit fournir un résultat identique. C'est, en effet, ce que nous avons pu constater.

Le noir de platine a été préparé en réduisant le chlorure platinique par le soufre en présence d'une solution de carbonate de soude. Après lavage à l'acide chlorhydrique, puis successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther, il a été desséché dans le vide sulfurique.

Ce noir de platine a été disposé dans un tube de verre de Bohême dans lequel on a fait le vide avec la trompe à mercure. Aussitôt que l'acétylène se trouve au contact du noir de platine, ce dernier devient incandescent, et la décomposition se produit comme précédemment : dépôt de carbone, formation d'hydrogène et de carbures pyrogénés.

La mousse de platine et l'amianté platinée se conduisent de même. Si le phénomène n'apparaît pas de suite, on le provoque en chauffant légèrement.

Ces substances essentiellement poreuses se comportent donc comme le fer, le nickel et le cobalt.

Enfin, en diluant l'acétylène dans un gaz inerte tel que l'azote, on peut empêcher l'incandescence de se produire, mais l'absorption du gaz se fait néanmoins avec lenteur et peu à peu le métal se carbure et retient une petite quantité d'hydrogène.

Nous n'avons pu isoler, dans ces conditions, aucun composé solide ou liquide renfermant du métal.

Conclusions. — En résumé, le fer, le nickel et le cobalt pyrophoriques, c'est-à-dire réduits à aussi basse température que possible, mis en présence d'un excès d'acétylène à froid, décomposent ce gaz avec incandescence en produisant du charbon, de l'hydrogène et des carbures pyrogénés. Cette décomposition doit être attribuée à un phénomène physique ; elle est due à la porosité de ces métaux. Le même phénomène peut se répéter avec la mousse de platine.

N° 217. — Action de l'iodure de méthyle sur les solutions aqueuses du « violet cristallisé », du « vert malachite » et du « bleu méthylène ». — Hydrolyse de ces matières colorantes ; par M. A. ROSENSTIEHL.

Dans un précédent travail (1), j'ai étudié les produits secondaires incolores qui se forment dans la fabrication du vert d'aniline.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 546 et 559.

J'ai montré que le carbinol $[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^3=C-OH$ jouit de la propriété de s'unir à froid, même en présence d'eau, à 3 molécules d'iodure de méthyle, de manière à fournir un iodométhylate



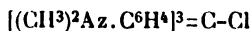
soluble dans l'eau, et dont la quantité peut être aisément déterminée avec précision. En traitant, en effet, sa dissolution aqueuse par l'oxyde d'argent, à l'exemple de A.-W. Hofmann, il se transforme en une base puissante, facile à doser alcalimétriquement.

J'ai donné des exemples analytiques qui attestent la précision de la méthode. Dans le cours de ce même travail, j'ai été conduit logiquement à faire agir l'iodure de méthyle sur la solution aqueuse de la chlorhydrine du même carbinol $[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^3=C-Cl$, connu sous le nom de *violet cristallisé*.

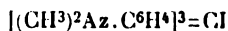
L'analyse immédiate des produits de la réaction a donné des résultats tels, qu'il a paru intéressant de répéter la même expérience avec le vert malachite $[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^2=C \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ Cl \end{smallmatrix}$ et avec le bleu méthylène, qui sont des matières colorantes aminées et méthylées comme le *violet cristallisé*. Les phénomènes observés dans les trois cas sont de même nature et leur description fait l'objet de la présente note.

Il résulte de cette étude que les solutions aqueuses de ces 3 matières colorantes se comportent comme si elles étaient partiellement hydrolysées, c'est-à-dire comme s'il y avait en dissolution à la fois, d'abord de la matière colorante non altérée, puis de l'acide libre d'une part, de la base libre de l'autre. Cette conclusion se dégage nettement, non seulement de l'analyse immédiate qualitative des produits de la réaction, mais du dosage précis de l'acide mis en liberté et du carbinol correspondant, dosages qu'on a pu effectuer grâce à la formation des iodométhylates dont il a été question plus haut.

I. — Une solution aqueuse de *violet cristallisé*



est additionnée d'iodure de méthyle, à froid; du jour au lendemain, le liquide se remplit de longues aiguilles mordorées. Ce corps est l'iodhydrine de l'hexaméthyl-triamidotriphényl-carbinol



qui résulte du remplacement de Cl du *violet cristallisé* par un atome d'iode de l'iodure de méthyle.

L'analyse élémentaire donne 21,7 0/0 d'iode ; le calcul en demande 25,4. En outre, quand on traite ce corps par l'oxyde d'argent en suspension dans l'eau, il ne se forme aucune base soluble dans l'eau, preuve que l'iode ne se trouve pas dans la molécule sous forme d'iodométhylate ; l'oxyde d'argent régénère simplement le carbinol correspondant à la chlorhydrine.

L'iodhydrine obtenue comme il vient d'être dit est peu soluble dans l'eau ; le litre en dissout à peine 0^{gr},2 ; elle est une matière colorante comme la chlorhydrine.

Si on examine les conditions dans lesquelles elle a pu se former, on trouve que deux cas sont possibles.

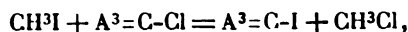
II. — L'iodure de méthyle a pu s'hydrolyser en $IH + CH^3O$. C'est l'acide iodhydrique formé qui ferait la double décomposition avec la chlorhydrine, et, en vertu de la faible solubilité de l'iodhydrine, cette dernière a pu se séparer du liquide.

En effet, quand on verse une solution, même étendue d'acide iodhydrique, dans une solution aqueuse de violet cristallisé, l'iodhydrine se forme aussitôt et le liquide se remplit de cristaux mordorés caractéristiques.

Cependant, si la formation de ce corps était réellement la conséquence de l'hydrolyse préalable de l'iodure de méthyle, la quantité d'acide libre trouvée dans la liqueur devrait être au moins équivalente à la quantité d'iodhydrine séparée.

On verra plus loin qu'il n'en est pas ainsi, et que la quantité d'acide est bien inférieure à celle que le calcul indique. Il en résulte que la formation de l'iodhydrine n'est pas due exclusivement à l'hydrolyse de l'iodure de méthyle.

III. — Dès lors, elle est en grande partie due à la double décomposition entre l'éther méthylique et la chlorhydrine :



équation dans laquelle A représente $[(CH^3)^3Az.C^6H^4]$.

Ce point sera mis hors de doute plus loin.

IV. — Toutefois, la quantité d'iodhydrine trouvée n'est que les trois quarts environ de la quantité théorique.

Il y a un déficit de matière.

Celle-ci se trouve dans le liquide-mère d'où les cristaux d'iodhydrine se sont séparés.

Ce liquide n'est plus violet ; il est coloré en bleu et présente une réaction franchement acide.

En l'évaporant avec précaution, on réussit à en isoler le vert d'ani-

line $\text{ICH}^3\text{A} \left. \begin{smallmatrix} \text{A}^2 \\ \text{A}^2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}$ et le dérivé triiodoammonié $(\text{ICH}^3\text{A})^3 = \text{COH}.3\text{H}^2\text{O}$, étudiés tous les deux dans un précédent travail (1).

La formation de ce dernier corps est le fait intéressant sur lequel viendront s'appuyer les conclusions de cette note.

V. — Afin de donner à ces conclusions une base expérimentale certaine, tous les produits de la réaction ont été dosés quantitativement, ce qui est possible, grâce à la transformation des iodométhylates en bases ammoniées puissantes.

Cependant la formation simultanée du vert $\text{ICH}^3\text{A} \left. \begin{smallmatrix} \text{A}^2 \\ \text{A}^2 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}$ est un obstacle aux dosages exacts.

En effet, traité par l'oxyde d'argent, il se transforme en une base ammoniée $\text{HO.CH}^3\text{A} \left. \begin{smallmatrix} \text{A}^2 \\ \text{A}^2 \end{smallmatrix} \right\} \text{C-OH}$, monoacide dont l'équivalent alcalimétrique est près de trois fois plus grand que celui des bases triammoniées dérivées de l'iodométhylate $(\text{ICH}^3\text{A})^3 = \text{C-OH}$. Il est de toute nécessité, ou de le doser à part ou de l'éliminer au préalable. Ce dosage est possible, la base monoammoniée ne déplaçant pas la magnésie de la dissolution du sulfate, tandis que cette précipitation a lieu à l'aide de la base triammoniée.

En prenant le titre alcalimétrique des liqueurs avant et après le traitement au sulfate de magnésie, ou bien en pesant la magnésie précipitée, on a le moyen de calculer la quantité de base monoammoniée et celle de base triammoniée qui s'est formée.

C'est par ce procédé qu'ont été faites les deux analyses suivantes, qui montrent l'action de l'iodure de méthyle, à chaud ou à froid, sur la solution aqueuse du *violet cristallisé*.

On a mélangé :

Violet cristallisé.....	1 ^{gr}
Eau	150
Iodure de méthyle.....	1 ^{cc}

et on a préparé deux mélanges identiques ; l'un a été abandonné à la température ambiante du laboratoire ; l'autre a été chauffé vers 40°. La première expérience a demandé cinq jours, la seconde trois heures.

L'analyse immédiate donne :

	A froid.	A chaud.
Violet transformé en vert (monoammonié)...	0,073 ^{gr}	0,195 ^{gr}
— en dérivé triammonié....	0,037	0,022

(1) *Bull. Soc. chim.*, p. 557, 573 et 575.

Le surplus s'est séparé sous forme d'iodhydrine $A^3 = Cl$.

On voit : 1° que le dérivé monoammonié se forme surtout à chaud ; 2° tandis que le dérivé triammonié se forme en plus grande quantité à froid ; 3° que la quantité totale de dérivés ammoniés est plus forte à chaud qu'à froid ; ce qui s'explique par ce fait que la quantité d'iodhydrine qui reste en dissolution est plus grande à chaud, circonstance qui permet à l'iodure de méthyle d'agir.

Dans la suite, j'ai abandonné la méthode de dosage de la base monoammoniée à l'aide du sulfate de magnésie, l'ayant trouvée moins exacte que la suivante, qui consiste simplement à en éviter la formation.

VI. — Quand on augmente la dilution des liqueurs, la proportion de bases monoammonnées diminue, et quand la dissolution ne renferme plus que 1 gramme de *violet cristallisé* pour 800 centimètres cubes d'eau, il ne s'en forme plus du tout.

C'est donc sur une solution au 800° qu'ont été faits les dosages dans l'expérience quantitative qui va être décrite.

Dans un flacon on a introduit :

Violet cristallisé.....	1 ^{gr}
(Renfermant 8,6 0/0 d'eau, soit 0 ^{gr} ,914 de produit pur.)	
Eau distillée.....	800 ^{cc}
Iodure de méthyle.....	5 ^{cc}

On a bien agité, puis abandonné à froid pendant cinq jours. Comme témoin, on a fait un mélange de 5 centimètres cubes d'iodure de méthyle avec 800 centimètres cubes d'eau, sans violet ; ceci dans le but de déterminer la quantité d'acide iodhydrique qui se forme dans des conditions identiques de dilution et de température et dans le même temps, par l'action de l'eau sur l'iodure de méthyle.

Au bout de cinq jours la réaction a été arrêtée. Le liquide s'était pris en masse gélatineuse par la formation d'un abondant feutre d'aiguilles mordorées de A^3Cl .

Ce dernier est recueilli sur filtre, lavé et séché. Son poids, traduit en chlorhydrine $A^3 = C-Cl$ est de 0^{gr},595.

Le liquide filtré est divisé en deux portions : l'une sert au dosage des acides ; l'autre à celui du composé iodoammonié.

Dosage des acides. — Le liquide étant encore trop violet pour que le dosage alcalimétrique des acides fut possible, est additionné d'iodure de potassium, neutre à la phénolphaléine, ce qui a pour effet d'insolubiliser le violet sous forme de $A^3 = Cl$.

Ce corps est pesé. Sa quantité, exprimée en $A^3 = CCl$ et rap-

portée à la masse totale, est de $0^{\text{gr}},171$. De sorte que la quantité de violet échappée à l'action hydrolysante de l'eau est de $0,595 + 0,171 = 0^{\text{gr}},766$.

Il ne restera donc plus dans la liqueur que les produits dérivant de $0,914 - 0,766 = 0^{\text{gr}},148$ de chlorhydrine $\text{A}^3=\text{C}-\text{Cl}$. Le liquide acide, dont presque toute la matière colorante est séparée par l'iodure de potassium, est additionnée à chaud d'un excès de soude caustique titrée à $1/10^{\circ}$ normale. Cet excès est nécessaire pour décomposer la petite quantité de violet restée en dissolution.

Puis, avec de l'acide sulfurique $1/10^{\circ}$ normal, on titre l'excès de soude employée en se servant de phénolphtaléine comme indicateur.

D'autre part, pour connaître l'influence de l'hydrolyse que l'iodure de méthyle a subie de son côté, on titre le témoin.

Voici les chiffres obtenus :

Soude caustique titrée employée.....	$7,9^{\text{cc}}$
Acide au $1/10^{\circ}$ normal nécessaire pour neutraliser l'excès de soude.....	$3,6$
L'acide formé dans la réaction correspond à....	$4,3$

En ramenant à la totalité de la matière on a : $4^{\text{cc}},3 \times 2 = 8^{\text{cc}},6$.

Cette quantité d'acide comprend celle qui s'est formée par l'action de l'eau sur l'iodure de méthyle et qui, déterminée directement, correspond à $3^{\text{cc}},4$; reste pour l'acide d'autre provenance : $5^{\text{cc}},2$.

Si cet acide était uniquement dû à l'hydrolyse du *violet cristallisé*, il correspondrait à $0,04075 \times 5^{\text{cc}},2 = 0^{\text{gr}},21$ de $\text{A}^3=\text{C}-\text{Cl}$, chiffre trop fort, ainsi que le montre la balance des matériaux :

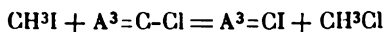
Employé : violet cristallisé (à 8,6 0/0 d'eau)..... 1^{gr}

	Trouvé.
Retrouvé : à l'état d'iodhydrine.....	$0^{\text{gr}},766$
Quantité déduite du dosage des acides.....	$0,212$
Eau de cristallisation du violet.....	$0,086$
	$1,064$

D'après le dosage des acides, on arrive à un chiffre trop fort, ce qui s'explique :

1° Parce que une petite quantité de soude est consommée pour la décomposition du *violet cristallisé*, non précipité par l'iodure de potassium ;

2° Parce que la réaction principale



donne naissance à du chlorure de méthyle resté en dissolution dans l'eau, et qui nécessairement doit s'hydrolyser à son tour en partie.

Le dosage de l'iodométhylate formé va nous permettre de fixer la grandeur de la correction à faire.

Dosage de l'iodométhylate. — Ce dosage est fait sur la deuxième moitié de la liqueur. On y ajoute de l'oxyde d'argent en pâte ; et pour hâter la réaction, on chauffe vers 40° en agitant avec une baguette gantée d'un bout de tube de caoutchouc, de manière à écraser les grumeaux d'oxyde d'argent et à favoriser ainsi les contacts.

La fin de la réaction tarde à se produire. Rapide au début, l'action de l'oxyde d'argent se ralentit ; l'iodure d'ammonium qui se trouve dans la liqueur est un de ces sels à double décomposition lente dont j'ai parlé dans une note précédente (1). Pour constater que tout l'iode est enlevé de la liqueur, on en retire de temps en temps, avec une pipette graduée, une petite quantité que l'on filtre ; on acidifie avec un peu d'acide nitrique et ajoute du nitrate d'argent. L'absence de précipité à froid n'est nullement une preuve de l'absence d'iode ; il est indispensable de chauffer ; si tout l'iode n'a pas été enlevé par l'oxyde d'argent, le liquide se trouble par suite de la formation d'un précipité d'iodure d'argent. Dans le cas contraire, le liquide reste limpide.

Puisqu'il s'agit d'une expérience quantitative, les prises d'essai se font avec une pipette jaugée, et l'on tient compte du volume total retiré avant le dosage.

Finalement, la quantité des bases ammoniées est titrée alcalimétriquement dans le liquide filtré avec de l'acide sulfurique en solution au 1/10° normal. La quantité d'acide nécessaire, ramenée au volume total des liquides est de 13^{cc},1, chiffre qui est encore trop fort et qui doit subir une correction.

On a, en effet, remarqué dans le cours des essais que l'oxyde d'argent, fraîchement préparé, communique à l'eau distillée une réaction franchement alcaline et le liquide se trouble par l'addition d'un chlorure. Cette réaction est due à la dissolution d'un peu d'oxyde d'argent dans l'eau. La grandeur de l'erreur possible provenant de cette solubilité a été déterminée directement.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 956 ; *Liebig's Annalen*, t. 217, p. 254.

Elle est de 1^{cc},2 d'acide sulfurique en solution au 1/10^e normal pour les 850 centimètres cubes de liquide sur lequel on a effectué le dosage.

De sorte que la quantité d'acide neutralisé par les bases ammoniées est de 13^{cc},1 — 1^{cc},2 = 11^{cc},9.

Pour transformer ce chiffre en violet, il faut se souvenir que la base ammoniée est triacide :



que, par conséquent, son équivalent alcalimétrique est le tiers du poids moléculaire du violet; on a donc :

$$\frac{11,9 \times 0,04075}{3} = 0,161 \text{ A}^3 \equiv \text{C-Cl}.$$

D'après ce résultat analytique, la quantité de violet, transformée en iodométhylate est de 0^{gr},161; et en faisant la balance des matériaux, on trouve :

Employé : violet cristallisé (à 8,6 0/0 d'eau)	1 ^{gr}
	Trouvé.
Transformé en A ³ ≡C.I.....	0 ^{gr} ,766
— en iodométhylates.....	0,161
Eau de cristallisation du violet.....	0,086
	1,013

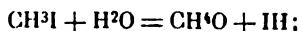
chiffre bien plus exact que celui déduit du dosage des acides, ce qui se conçoit : les causes de la formation d'acides sont multiples et leur détermination précise est influencée par des réactions qui n'interviennent plus dans le dosage des bases ammoniées, laquelle n'exige qu'une seule correction aisée à déterminer.

Discussion des résultats. — A l'aide des données analytiques qui précèdent, il est maintenant possible de discerner la succession des réactions qui se sont accomplies dans la solution du violet cristallisé en présence d'iodure de méthyle :

1° L'iodure de méthyle fait la double décomposition avec la chlorhydrine A³CCl, et il se forme A³≡CI + CH³CI; selon les lois de Berthollet, l'iodhydrine étant moins soluble dans l'eau que la chlorhydrine, se sépare à l'état cristallisé.

Cette réaction s'accomplit sur 46,7 0/0 de la matière;

2° L'iodure de méthyle est hydrolysé par l'eau :



3° L'acide iodhydrique formé fait la double décomposition avec la chlorhydrine A^3C-Cl et forme $A^3\equiv Cl$, peu soluble, qui se précipite.

La quantité de violet qui subit cette réaction est de

$$3^{\text{cc}},4 \times 0,004075 \times 100 = 13,8 \text{ 0/0};$$

4° Une portion du violet est décomposée par l'eau :



Elle est représentée par $\frac{11^{\text{cc}},9 \times 0,04075 \times 100}{3} = 16,1 \text{ 0/0};$

5° Enfin le carbinol $A^3\equiv C-OH$ s'unit à 3 molécules d'iodure de méthyle pour former $(ICH^3A)^3\equiv C-OH$; corps neutre, sur lequel les acides contenus dans la liqueur sont sans action.

La propriété de ce dernier de se transformer en une base puissante, que l'on peut doser alcalimétriquement, a permis d'en déterminer la quantité ;

6° Le chlorure de méthyle formé par double décomposition s'hydrolyse à son tour et produit un peu d'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide produite de ce fait correspond au maximum à $1^{\text{cc}},23$ sur les $8^{\text{cc}},6$ d'acide formés. L'ensemble des résultats peut se grouper dans le tableau suivant :

	Quantités d'acide exprimées en acide sulfurique au 1/10 ^e normal.	Quantités de violet cristallisé $A^3\equiv C-Cl$, correspondantes.
Par hydrolyse de CH^3I	$3^{\text{cc}},4$	$0^{\text{gr}},138$
Par double décomposition entre CH^3 et A^3CCl	"	$0,457$
Par précipitation avec KI	"	$0,171$
Par hydrolyse de A^3C-Cl	$3,97$	$0,161$
Par hydrolyse de CH^3Cl	$1,23$	"
Total.....	$8,26$	$0,927$
Eau de cristallisation.....		$0,086$
		$1,013$

VIII. — D'après ces résultats, on pourrait dire que quand 1 gramme de violet cristallisé est en dissolution dans 800 grammes d'eau, 16 centigrammes sont décomposés en carbinol et en acide chlorhydrique. Mais ce chiffre est sans doute trop faible pour les raisons que je vais indiquer et qui montrent qu'il sera difficile d'arriver, sans doute, à une plus grande approximation.

1° Le principal obstacle réside dans le peu de solubilité de l'iodhydrine $A^3 \equiv CI$, qui ne se dissout dans l'eau pure qu'à raison de 0^{gr},2 par litre. Soumise elle-même en solution aqueuse à l'action de l'iodure de méthyle, on trouve que 0^{gr},16 de ce produit se transforment en iodométhylates et que 0^{gr},04 restent à l'état d'iodhydrine. De sorte que ce qu'on a mesuré, en somme, c'est l'hydrolyse de l'iodhydrine $A^3 \equiv C-I$. Cette hydrolyse n'est toutefois pas complète.

2° On a essayé d'opérer avec d'autres éthers que l'iodure de méthyle, par exemple avec le bromure d'éthyle; la bromhydrine $A^3 \equiv CBr$, étant plus soluble que l'iodhydrine, on devait espérer obtenir une hydrolyse plus complète.

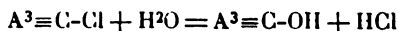
Mais le bromure d'éthyle en solution aqueuse s'hydrolyse si vite que la quantité d'acide formée empêche toute réaction; et il ne se produit pas trace de composés ammoniés.

3° Il faut, de toute nécessité, opérer avec des éthers à hydrolyse lente, et dont l'acide puisse former avec l'oxyde d'argent un composé insoluble. Et on se trouve ainsi limité à l'iodure de méthyle. L'emploi du chlorure de méthyle, à cause de sa grande volatilité, ne serait praticable qu'en travaillant sous pression, et on introduirait ainsi une nouvelle condition dans les expériences, qui empêcherait d'en déduire des conclusions générales.

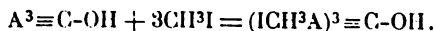
IX. — Quand on travaille à la dilution de 1/800^e, l'addition de 1, 2, 3 molécules d'acide chlorhydrique, et même davantage, trouble un peu les résultats : elle diminue ou ralentit l'hydrolyse.

Violet cristallisé.....	1 ^{gr}	} En 11 jours on trouve :
Eau.....	800 ^{cc}	
CIH.....	0 ^{gr} ,142	
		violet hydrolysé 0 ^{gr} ,12 (au lieu de 0 ^{gr} ,16).

La production d'acide, et la formation d'iodométhylates ont été interprétées dans ce qui précède, comme une conséquence de l'hydrolyse du *violet cristallisé*



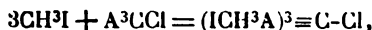
et on a admis que cette réaction est suivie de celle de l'iodure de méthyle sur le carbinol formé :



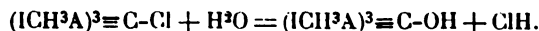
Mais on pourrait interpréter autrement ces résultats, et il faut, avant de terminer, justifier la préférence donnée à l'interprétation exposée plus haut.

On pourrait en effet dire que l'action de l'iodure de méthyle

précède l'hydrolyse; que 3 molécules de cet iodure s'unissent à 1 molécule de violet :



et que ce composé, qui ne saurait exister en présence de l'eau, se décomposerait aussitôt en carbinol iodométhylé et en acide chlorhydrique.



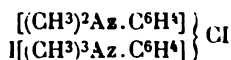
Il n'y a aucun doute que le composé $(\text{ICH}_3\text{A})^3 \equiv \text{C-Cl}$, s'il pouvait être obtenu, ne soit immédiatement décomposé par l'eau; ce qui est cependant douteux, c'est qu'il puisse se former dans les conditions même qui le détruisent.

Mais ce raisonnement peut ne pas paraître suffisant dans le cas actuel, qui tire tout son intérêt des conclusions auxquelles on est conduit.

Il faut donc montrer par des faits, que l'action de l'iodure de méthyle ne précède pas l'hydrolyse.

Or, les faits sur lesquels on peut s'appuyer ont été énoncés dès le début.

Nous avons vu l'iodure de méthyle se fixer en effet sur le violet, pour former une matière colorante verte



composé monoammonié, dans lequel le carbone méthanique jouit encore de la faculté de s'unir à un radical électro-négatif. C'est qu'il renferme une ou deux fois le groupe $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az} \cdot (\text{CH}_3)^3$, non saturé, dont la présence confère à la molécule cette faculté de former une iodhydrine colorée.

Mais ce composé, qui est un premier pas vers le triiodométhylate de la chlorhydrine que nous cherchons, est en même temps la limite de la méthylation dans les conditions dans lesquelles nous sommes placés.

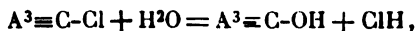
C'est à *chaud* et en *liqueur concentrée* qu'il se forme, sa quantité décroît avec la dilution, et si on travaille à froid (voir § V) elle est nulle, nous l'avons montré, dans la dissolution au 1/800°.

Or, si le dérivé monoiodométhylé ne peut se former dans ces conditions, à plus forte raison la formation du dérivé triiodométhylé devient-elle impossible.

Si la chlorhydrine est privée, de fait, de la faculté de s'unir à froid, en solution aqueuse étendue, à l'iodure de méthyle, cette

propriété est au contraire caractéristique du carbinol, ainsi que cela a été démontré dans un précédent travail.

Les choses se passent donc comme si la formation d'iodométhylate était *précédée* de la formation du carbinol et que, par conséquent, la chlorhydrine a été décomposée par l'eau en acide chlorhydrique et en carbinol :



équation dont les éléments ont été déterminés quantitativement.

X. — *Action de l'iodure de méthyle sur la dissolution aqueuse du vert malachite.* — Le vert malachite étant une fuchsine totalement alcoylée, comme le violet cristallisé, l'iodure de méthyle ne peut agir sur lui qu'en saturant l'azote, pour former des dérivés iodoammoniés. Le dérivé iodoammonié de la base du vert malachite a été préparé et étudié par Dœbner (*Liebig's Annalen*, t. 217, p. 254). C'est donc un composé connu.

Mais Dœbner l'ayant obtenu en vase clos à la température de 100°, par l'action de l'iodure de méthyle sur le carbinol du vert malachite, il a paru nécessaire de s'assurer au préalable de la possibilité de préparer ce composé à froid et en présence de l'eau.

J'ai constaté que cette réaction s'accomplit aisément. Le carbinol du vert malachite délayé dans l'eau froide et additionné d'iodure de méthyle, s'y dissout totalement au bout de vingt-quatre heures, et l'iodométhylate cristallise facilement de cette solution aqueuse. Cette constatation préalable faite, on a mis en présence une solution aqueuse de vert malachite à 8 grammes au litre avec un excès d'iodure de méthyle. La réaction est très lente à froid, mais rapide entre 30 et 40°; il se sépare l'iodhydrine $\frac{A^3(1)}{C^6H^5} = Cl$ en cristaux mordorés; environ la moitié de la matière subit cette réaction. Le liquide très acide (par la mise en liberté d'acide oxalique et d'acide iodhydrique) est neutralisé par la baryte qui élimine à l'état de carbinol le vert non transformé que l'on trouve mélangé à l'oxalate de baryte. On l'en retire par l'alcool et on le pèse.

Enfin, la solution aqueuse, neutre, incolore, est concentrée au bain-marie. Elle renferme à côté d'iodure de baryum, une matière qui cristallise de sa solution aqueuse, et que la chaleur retransforme en iodhydrine du vert malachite. Les 8 grammes d'oxalate

(1) A représente $C^6H^4.Az(CH^3)^2$.

employés $(C^{23}H^{24}Az^3)^2.(C^2H^2O^4)^3$, correspondent à 7^{gr},8 d'iodhydrique $C^{23}H^{25}Az^3I$. L'expérience a donné :

Iodhydrique formée par double décomposition.....	3,4
Le carbinol exprimé en iodhydrique.....	1,3
Reste en dissolution à l'état d'iodométhylate (par diff.)...	3,1
Total.....	7,8

D'après cette balance, on voit qu'il se serait formé une quantité d'iodométhylates correspondant environ à la moitié du vert malachite. Sans vouloir insister sur la valeur de ce dosage par différence, je me borne à constater qualitativement la formation d'iodométhylate; et l'iodure de méthyle agit sur ce dernier en le transformant en iodométhylates, malgré la réaction acide du milieu.

Les phénomènes se passent, d'après cela, comme pour le violet $A^3 \equiv C.Cl$; une partie de la matière subit l'hydrolyse en acide oxalique et en carbinol.

XI. Action de l'iodure de méthyle à froid sur la solution aqueuse du bleu méthylène. — Le bleu méthylène constitue une troisième matière colorante soluble dans l'eau, possédant comme le violet cristallisé et le vert malachite, la fonction d'amine tertiaire. Il était donc intéressant de le soumettre aux mêmes épreuves.

L'iodure de méthyle agit sur la solution de bleu méthylène bien plus lentement que sur le violet cristallisé. Tandis que la solution au 1/800^e de ce dernier dépose de l'iodhydrique le troisième jour, celle du bleu méthylène est encore limpide au bout de deux semaines.

L'iodure de la tétraméthylthionine est cependant fort peu soluble dans l'eau, à tel point qu'une solution de bleu méthylène au dix millième, précipite encore si on y ajoute de l'acide iodhydrique. Dans une dissolution au 1/130^e, la séparation d'iodure a lieu au bout de huit jours.

En même temps la liqueur devient acide; et son degré d'acidité dépasse de beaucoup celui qui résulterait, toutes choses égales d'ailleurs, de l'hydrolyse pure et simple de l'iodure de méthyle. En même temps il se forme un composé ammonié.

En effet, la liqueur, d'où l'on a séparé par le filtre l'iodure de tétraméthylthionine, traitée par l'oxyde d'argent, se décolore et prend une forte réaction alcaline.

Le dosage alcalimétrique ne permet toutefois pas de calculer avec certitude la proportion de bleu méthylène qui s'est ammo-

niée ; car l'équivalent alcalimétrique du dérivé ammonié est inconnu.

Le bleu méthylène contient trois atomes d'azote. Trois cas sont donc possibles, selon qu'il se fixe sur la molécule de la base, une, deux ou trois molécules d'iodure de méthyle.

Bernthsen n'a étudié que le dérivé iodométhylé de la leucobase du bleu méthylène, mais la base du bleu lui-même, très instable, n'a pas été traitée par lui par l'iodure de méthyle.

L'étude de ce dérivé n'entrant pas dans le cadre de ce travail, je me bornerai à dire, que, si l'on admet que deux atomes d'azote se trouvent ammoniés, les résultats de l'analyse immédiate des produits de la réaction sont satisfaisants. En effet :

Un gramme de bleu méthylène a produit 0^{gr},7 d'iodure de tétraméthylthionine, ce qui correspond à 0^{gr},63 de chlorure cristallisé ou bleu méthylène pur.

Le dosage alcalimétrique donne un chiffre équivalent à 0^{gr},33 de bleu méthylène à l'état ammonié.

La somme de 0^{gr},99 est assez rapprochée du point de départ (1 gr.) pour que l'on puisse considérer comme probable la présence de deux groupes ammoniés.

Une autre expérience faite dans des conditions de durée et de concentration différentes a donné 0,28 de bleu méthylène à l'état ammonié.

Sans vouloir conclure de ces chiffres que le dérivé obtenu est deux fois ammonié, on peut tout au moins considérer comme démontré, que le bleu méthylène, dissous dans l'eau, se comporte en présence de l'iodure de méthyle, comme s'il était partiellement hydrolysé en acide et en base.

L'iodure de méthyle, venant s'additionner à cette dernière, la transforme en un composé neutre et l'acide reste en liberté.

Les phénomènes se passent comme avec le violet cristallisé et avec le vert malachite.

L'hydrolyse se fait sur une partie de la matière, c'est-à-dire d'une manière incomplète.

C'est là le point qu'il s'agissait d'établir expérimentalement.

Résumé et conclusions. — Le fait fondamental sur lequel s'appuient les conclusions de ce travail est le suivant :

Les dérivés alcoylés bi et triaminés du triphénylcarbinol, s'unissent directement à l'iodure de méthyle, même à froid et en présence d'une grande quantité d'eau.

L'iodure de méthyle sature l'azote de ces composés et les transforme en dérivés iodammoniés, dont la quantité peut être dosée

alcalimétriquement après leur transformation en dérivés hydroxy-ammoniés.

La présence d'acides dans la dissolution aqueuse ralentit la réaction mais ne l'empêche pas. En effet, la solution aqueuse des fuchsines correspondant aux carbinols, se comporte comme ces derniers. Il se forme le dérivé iodoammonié du carbinol.

L'élément électro négatif de la fuchsine se retrouve dans la liqueur sous forme d'hydracide.

Le bleu méthylène, qui est le chlorhydrate d'une thionine méthylée et amine tertiaire se comporte comme les fuchsines : il se forme un dérivé ammonié de la base et l'acide est mis en liberté.

La conclusion immédiate à tirer de ces faits, c'est que ces trois matières colorantes, à l'état de dissolution, se trouvent en partie hydrolysées en base et en acide.

L'iodure de méthyle, par son union avec la première, en supprime la fonction basique, et l'acide reste libre. Cette hydrolyse bien constatée, il y a lieu d'en tenir compte, quand on étudie la conductibilité électrique des dissolutions de ces matières colorantes.

Cette conductibilité se trouve augmentée par l'hydrolyse partielle, qui donne naissance à une certaine quantité d'acide libre.

Les expériences de M. Miolati (1) sur ce sujet, sont à interpréter dans ce sens, car les recherches exposées plus haut, expliquent pourquoi le bleu méthylène se comporte comme les fuchsines.

Le fait, constaté, de l'hydrolyse qui a lieu dans ces divers cas, comme celui de la conductibilité électrique comparable, ne permet cependant de tirer aucune conclusion quant à la constitution de ces diverses matières colorantes. Qu'elles soient des éthers ou qu'elles possèdent la constitution des sels, l'hydrolyse peut avoir lieu, ainsi que cela a été prouvé dans une note précédente (2).

(1) *Gazz. chim. ital.*, t. 25, 2^e partie; *D. ch. G.*, t. 23, p. 1696.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 952.

ERRATA

(Tome 4)

Page 825, ligne 15. — *Au lieu de : c. b, lire : c. R.*

(Tome 14)

Page 1121, ligne 12 en montant. — *Au lieu de : $\text{PtO}^{\circ}.\text{P}^{\circ}\text{O}^{\circ}$, lire : $\text{PtO}^{\circ}.\text{P}^{\circ}\text{O}$*
 — ligne 12 en montant. — *Au lieu de : $\text{P}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Pt}$, lire : $\text{P}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Pt}$.*

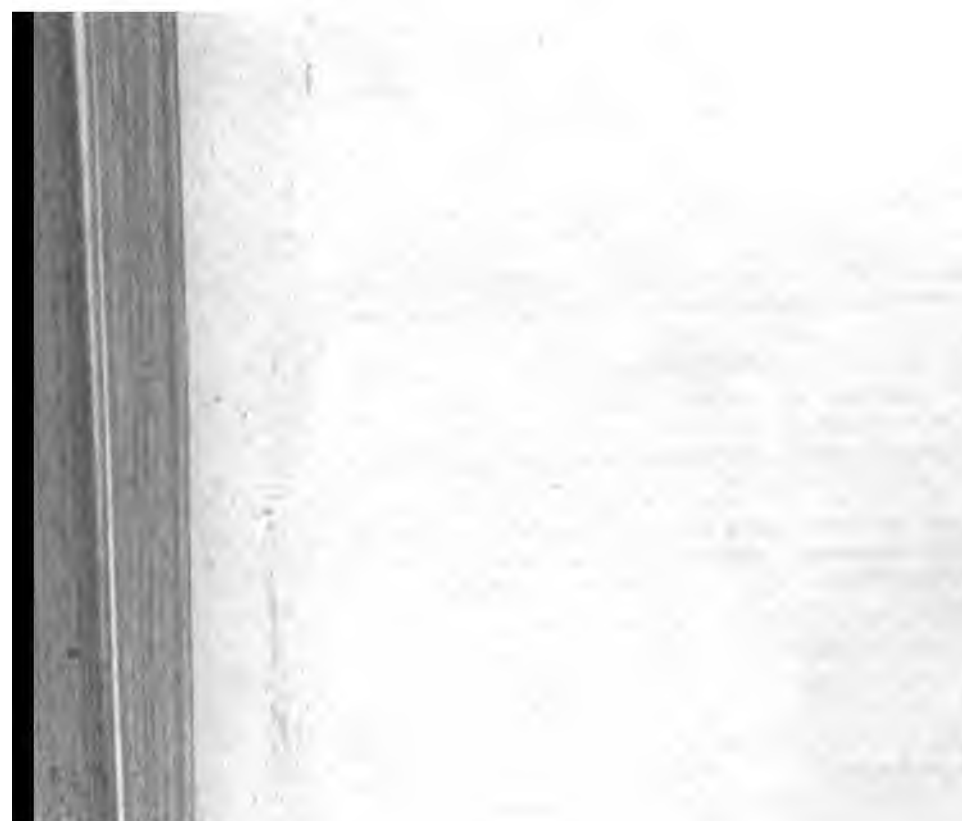
(Tome 15)

Page 319, ligne 4 en montant. — *Au lieu de : thyonyle, lire : thionyle.*
 Page 457, ligne 7 en montant. — *Au lieu de : Avogrado, lire : Avogadro.*
 Page 563, ligne 11. — *Au lieu de : alcalcime, lire : analcime.*
 Page 1150, ligne 1. — *Au lieu de : grecofkite, lire : greenockite.*
 Page 1175, ligne 5. — *Au lieu de : EMERLING, lire : EMMERLING.*

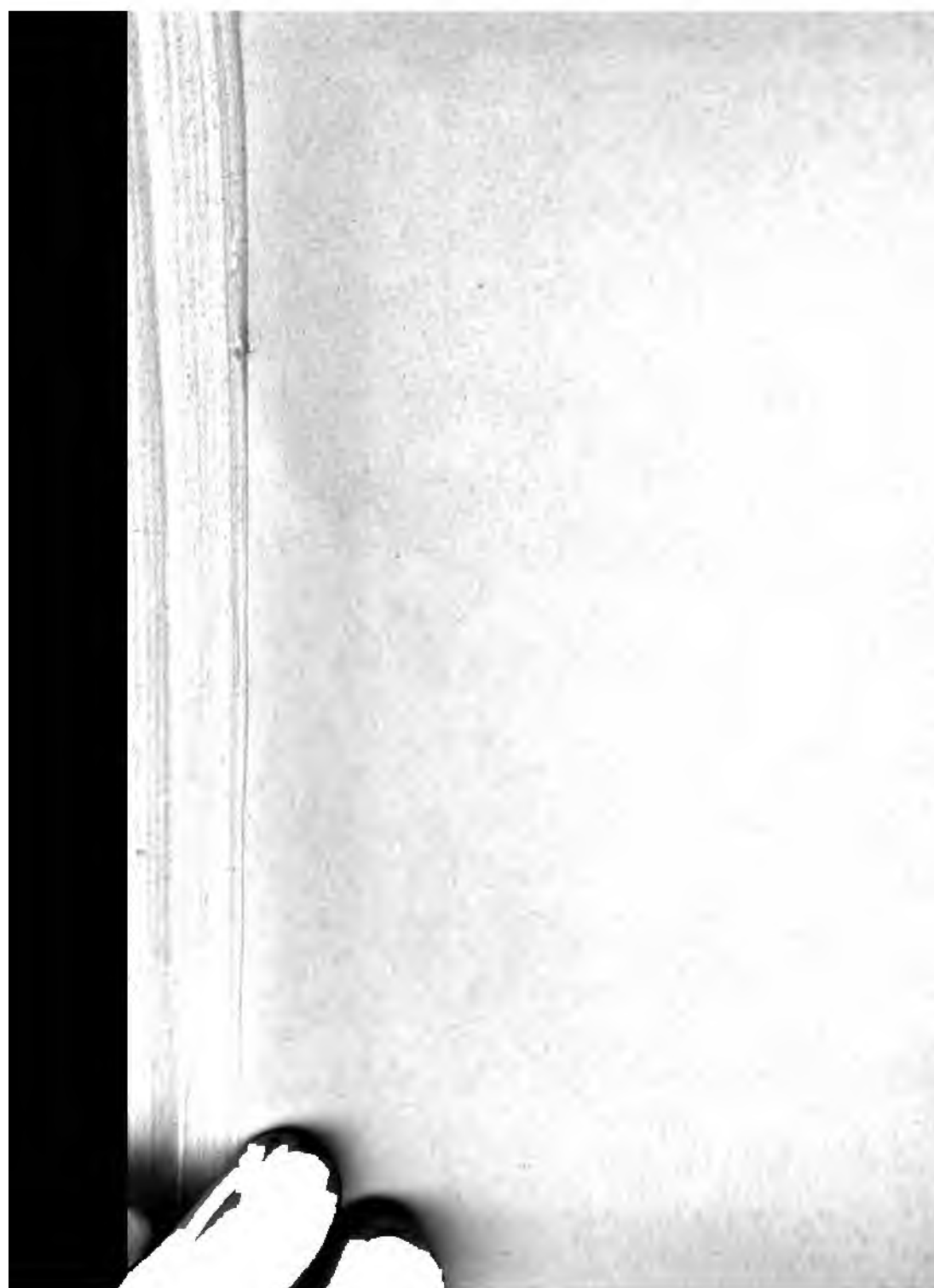
(Tome 16)

Page 213, ligne 15. — *Au lieu de : BONOLAY, lire : BORUSLAV.*
 Page 328, ligne 15 en montant. — *Au lieu de : Nikolionkire, lire : Nikolouki*
 — ligne 13 en montant. — *Au lieu de : anog., lire : anorg.*
 — ligne 13 en montant. — *Au lieu de : Friedriel, lire : Friedrich.*
 Page 330, ligne 13 en montant. — *Au lieu de : Ovala, lire : Avala.*
 Page 738, ligne 10 en montant. — *Au lieu de : endiomètre, lire : eudiomètre*
 Page 983, ligne 10 en montant. — *Au lieu de : PREUNDLER, lire : FREUNDL*
 Page 1005, ligne 5 en montant (2^e col.). — *Au lieu de : achrodextrine, li
 achroodextrine.*

Le Gérant : G. MASSON.









DO NOT REMOVE
FROM LIBRARY
USE ONLY

CHEMISTRY

V. 1

1896

Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

